

Die Kinetik von Radikal-Molekül-Reaktionen

untersucht mit zeitaufgelöster Elektronenspinresonanz

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Philosophischen Fakultät II

der

Universität Zürich

von

HANSRUDOLF DÜTSCH

von Winterthur ZH

Begutachtet von Herrn Prof. Dr. Hanns Fischer

Zürich 1982

Zentralstelle der Studentenschaft

Die Kinetik von Radikal-Molekül-Reaktionen

untersucht mit zeitaufgelöster Elektronenspinresonanz

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Philosophischen Fakultät II

der

Universität Zürich

von

HANSRUDOLF DÜTSCH

von Winterthur ZH

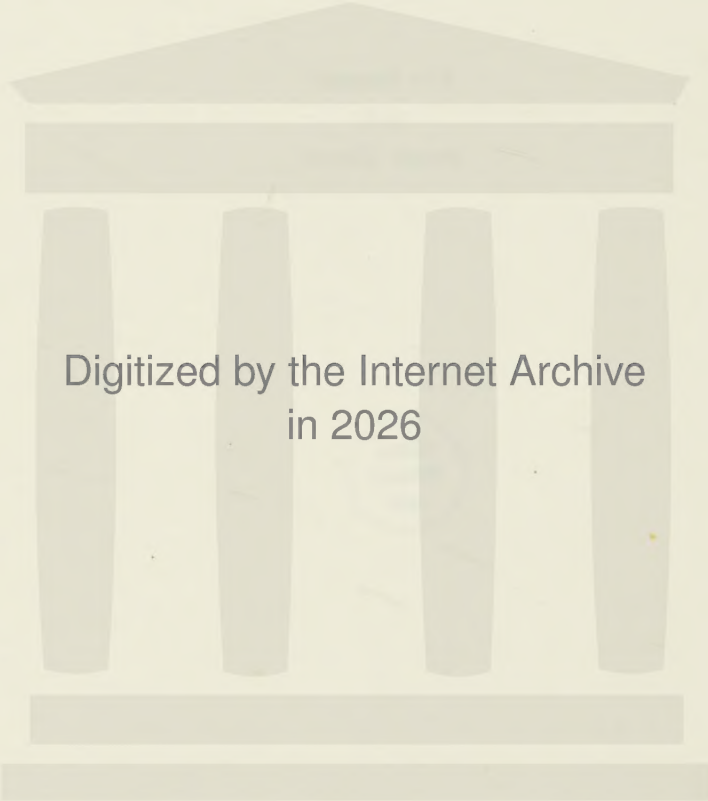
Begutachtet von Herrn Prof. Dr. Hanns Fischer

Zürich 1982

Zentralstelle der Studentenschaft



Für Susanne
und
meine Eltern



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Herrn Prof. Dr. H. Fischer danke ich herzlich für die vielen Anregungen und Diskussionen, die wesentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Ebenfalls danke ich vielen meiner Kollegen am Physikalisch-Chemischen Institut für ihre Hilfsbereitschaft.

Ganz besonders danken möchte ich Herrn dipl. chem. Markus Lehni und Herrn dipl. chem. Juraj Lipscher für die enge und freundschaftliche Zusammenarbeit und die gemeinsame Lösung vieler Probleme.

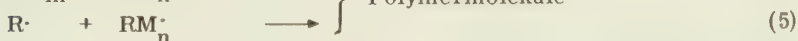
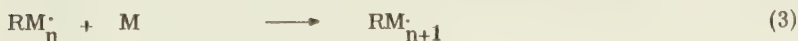
INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung	9
2. Methoden der Radikalkinetik	13
3. Theoretische Grundlagen	17
4. Experimentelles	27
4.1. Optische Anordnung	27
4.2. ESR-Apparatur	30
4.3. Aufnahme von Konzentrations-Zeit-Profilen	32
4.4. Analysemethoden	35
4.4.1. Gradienten-Methode und Linearisierungsverfahren	35
4.4.2. Marquardt-Algorithmus	39
4.5. Mikrowellenverstärker	44
4.5.1. Wirkungsweise	44
4.5.2. Resultate	46
4.6. Chemikalien	49
5. Die Reaktion von t-Butylradikalen mit Chloroform	51
5.1. Problemstellung	51
5.2. Reaktionsmechanismus	51
5.2.1. ESR-Spektren	51
5.2.2. Chemisch induzierte dynamische Kernpolari- sation (CIDNP)	55
5.2.2.1. Grundlagen	55
5.2.2.2. Resultate	60
5.3. Abschätzung von relativen Selbstterminationskonstanten	66
5.4. Kinetik	68
5.4.1. Ueberprüfung des Verfahrens	68
5.4.2. Resultate	81
5.5. Diskussion	86

6.	Die Reaktion von t-Butylradikalen mit substituierten Toluolen	91
6.1.	Problemstellung	91
6.1.1.	Das lineare Freie-Energie Prinzip	91
6.1.2.	Polare Effekte bei Radikalreaktionen	93
6.2.	Reaktionsmechanismus	99
6.3.	Kinetik	101
6.4.	Resultate	108
6.5.	Diskussion	113
7.	Zusammenfassung und abschliessende Bemerkungen	115
8.	Literatur	119

1. EINLEITUNG

Freie Radikale in Lösung oder in der Gasphase spielen bei einer grossen Zahl chemischer Reaktionen eine wichtige Rolle. Insbesondere gibt es eine Reihe von technisch bedeutsamen Prozessen, die über freie Radikale als Zwischenstufen ablaufen. Ein wichtiges Beispiel dafür ist die Vinylpolymerisation [1,2]. Dabei reagiert ein thermisch oder photolytisch generiertes freies Startradikal $R\cdot$ in einem ersten Reaktionsschritt mit einem Monomermolekül M , z.B. mit Vinylchlorid, zu einem 'Monomerradikal' $RM\cdot$, welches seinerseits mit M unter Bildung von Polymerradikalen $RM_n\cdot$ weiterreagiert, bis schliesslich die Reaktion zweier Radikale $RM_n\cdot$ mit $RM_m\cdot$ oder $R\cdot$ mit $RM_n\cdot$ zum Abbruch der Kette und dadurch zur Bildung eines stabilen, diamagnetischen Polymermoleküls P führt:



Die Eigenschaften dieses Polymers werden weitgehend durch die Reaktionsgeschwindigkeiten der Initiierung, der Kettenfortpflanzungs- und der Kettenabbruchreaktion bestimmt. Die möglichst genaue Kenntnis der absoluten Geschwindigkeitskonstanten solcher Radikal-Molekül- und Radikal-Radikal-Reaktionen ist deshalb zum Verständnis und zur gezielten Beeinflussung der Eigenschaften von Kunststoffen auch von grosser praktischer Bedeutung [3].

Als zweites Beispiel seien Reaktionen erwähnt, die unter dem Einfluss der kurzwelligen ultravioletten Sonnenstrahlung in der Stratosphäre ablaufen. Im Zusammenhang mit der aktuellen Diskussion der Frage,

wie stark der Ozongehalt der Stratosphäre durch anthropogene Einflüsse, z.B. durch Chlor-Fluor-Kohlenwasserstoffe als Treibmittel in Spraydosens, Abgase von Ueberschallflugzeugen in grosser Höhe etc., verändert werden kann, hat man erkannt, dass Ozon als zentrale Substanz über eine Vielzahl von vorwiegend radikalischen Reaktionen mit dem stratosphärischen Spurengassystem verknüpft ist [4,5].

Für Modellrechnungen an diesen äusserst komplexen, gekoppelten Reaktionssystemen werden möglichst genaue, absolute Geschwindigkeitskonstanten einer Vielzahl von Radikal-Radikal- und vor allem auch von radikal-Molekül-Reaktionen benötigt [4]. Solche Modellrechnungen stehen und fallen jedoch mit der Genauigkeit, mit der diese Geschwindigkeitskonstanten von Radikalreaktionen experimentell bestimmt werden können. Wie die oft stark streuenden Literaturdaten deutlich zeigen [6,7], sind absolute Geschwindigkeitskonstanten von Radikal-Radikal-, bzw. von Radikal-Molekül-Reaktionen nur sehr schwierig zu bestimmen, da freie Radikale als Folge des ungepaart vorliegenden Elektrons nur als sehr reaktive, kurzlebige Zwischenstufen auftreten. Für das t-Butylradikal zum Beispiel variieren die Literaturangaben für die Selbstterminationskonstante um ungefähr einen Faktor 4 [7,8,9]. Für viele Radikal-Molekül-Reaktionen liegen zudem häufig nur Relativwerte von Geschwindigkeitskonstanten vor [6,10].

Das Hauptziel der vorliegenden Arbeit besteht aus diesem Grund darin, eine Lücke in den experimentellen Methoden der Radikalkinetik zu schliessen und eine Methode zur Messung von absoluten Geschwindigkeitskonstanten von Radikal-Molekül-Reaktionen zu entwickeln. Dazu wurde die Methode der zeitaufgelösten Elektronenspinresonanz gewählt und weiterentwickelt.

Im Kapitel 2 wird auf die experimentellen Techniken der Radikalkinetik eingegangen. Besonderes Gewicht wird dabei auf bisherige Anwendungen der zeitaufgelösten Elektronenspinresonanz auf Radikal-Molekül-Reaktionen gelegt. Im Kapitel 3 werden die Kinetik von Radikal-Molekül-Reak-

tionen analysiert und die notwendigen theoretischen Voraussetzungen zur Datenanalyse geschaffen. Im Kapitel 4 wird die experimentelle Anordnung zur zeitaufgelösten Messung von ESR-Spektren beschrieben. Insbesondere wird auf die Verbesserung der Empfindlichkeit der ESR-Apparatur, sowie auf eine computerunterstützte Datenanalyse eingegangen. In den folgenden Kapiteln wird am Beispiel der Reaktion des t-Butylradikals mit Chloroform (Kapitel 5) und mit einer Reihe substituierter Toluole (Kapitel 6) die Anwendung der beschriebenen Methode gezeigt. Im Kapitel 7 werden allgemeinere Anwendungen, sowie Grenzen der Methode diskutiert.

Teile dieser Arbeit sind bereits publiziert [11,12].

2. METHODEN DER RADIKALKINETIK

Bis vor wenigen Jahren wurde die Kinetik von Radikalreaktionen vorwiegend durch quantitative Analyse der Reaktionsprodukte [6,10] sowie mit Hilfe der Methode des rotierenden Sektors bestimmt [13,14].

Die Methode des rotierenden Sektors ist vorwiegend auf Radikal-Kettenreaktionen (z.B. Polymerisationsreaktionen) beschränkt, während bei der Produktanalyse die Schwierigkeiten in der für Radikalreaktionen typisch grossen Vielfalt der Reaktionsprodukte bestehen.

Seit der Mitte der sechziger Jahre werden in zunehmendem Masse spektroskopische Methoden zur Untersuchung der Kinetik von Radikal-Reaktionen eingesetzt, die es erlauben, die an der Reaktion beteiligten Radikale direkt zu beobachten und zu verfolgen. Erwähnt seien vor allem die stationäre Elektronenspinresonanz [15,16,17,18], die zeitaufgelöste (kinetische) Elektronenspinresonanz [6,19-23], optisch-spektroskopische Methoden [24,25,26], die Modulations-Spektroskopie mit optischer [27, 28] oder ESR-Detektion (MESR) [29], sowie in jüngster Zeit auch durch Myon-Spin-Rotation (μ SR) [30].

Die Methode der zeitaufgelösten ESR-Spektroskopie wurde bisher vorwiegend zur Untersuchung von Elektronenspin-Polarisationseffekten [31-34] sowie zur Bestimmung von Selbstterminationskonstanten freier Radikale angewandt: Nach intermittierender, meist photolytischer oder radiolytischer Radikalerzeugung, wird ihr Zerfall beobachtet und das erhaltene Zeitprofil nach einem Zeitgesetz 2. Ordnung analysiert. Geschwindigkeitskonstanten von Radikalreaktionen 1. Ordnung oder pseudo-1. Ordnung, wie Fragmentierungen, Umlagerungen, Abstraktionen oder Additionen, sind nur in einigen wenigen Ausnahmefällen mit kinetischer Elektronenspinresonanz untersucht worden.

Dies hat verschiedene Gründe.

Zur Durchführung von zeitaufgelösten ESR-Messungen müssen die zu

beobachtenden Radikale in einer Konzentration von $> 5 \cdot 10^{-7} \text{ Mol l}^{-1}$ vorliegen. Dies führt unter der Annahme diffusionskontrollierter Termination, wie sie für viele Radikale beobachtet wird ($2 k_2 \simeq 10^9 \text{ l Mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) zu einer 2.Ordnungslebensdauer

$$\tau_2 = \frac{1}{2 k_2 [\text{R}\cdot]_0} < 2 \text{ ms} \quad (6)$$

Da jedoch anderseits die Zeitauflösung eines konventionellen ESR-Spektrometers mit 100 kHz Feldmodulation durch die Zeitkonstante des 100-kHz-Verstärkers auf $\sim 100 \mu\text{s}$ beschränkt ist [35,36], gelingt es nicht, Radikalreaktionen unter solchen Bedingungen durchzuführen, dass die Lebensdauer 2.Ordnung τ_2 gross ist gegenüber der Lebensdauer (pseudo-) 1.Ordnung τ_1 und deshalb nicht vernachlässigt werden kann. Die kinetischen Gleichungen werden folglich wesentlich komplizierter als für Systeme, die nach einer reinen Kinetik 2. Ordnung reagieren und können nur unter ganz bestimmten Annahmen gelöst werden. Zudem enthält das kinetische Gleichungssystem einen zusätzlichen freien Parameter, was die Auswertung schwieriger gestaltet (Kapitel 3 und 4) und Messungen mit sehr hohem Signal/Rausch Verhältnis erfordert.

Neben einer grossen Anzahl von Arbeiten mit zeitaufgelöster ESR, die sich mit der Selbsttermination von Radikalen und der häufig damit verbundenen Problematik der Diffusionskontrolle chemischer Reaktionen befassen [19-23,37 und darin enthaltene Zitate], existieren deshalb nur vereinzelte Arbeiten über Systeme, in denen eine Radikal-Molekül-Reaktion (Addition, Abstraktion) oder eine Radikalreaktion 1.Ordnung (Fragmentierung, Umlagerung), mit der Radikaltermination konkurriert.

So haben beispielsweise Ingold et.al [38] mit zeitaufgelöster ESR-Spektroskopie für das Benzoylmethyl-Radikal bei $T = -50^\circ$ eine diffusionskontrollierte Dimerisierung nach reiner 2.Ordnung beobachtet. Bei erhöhter Temperatur ($T = +100^\circ$) findet über ein 1-Keto-Spiro [2,5] - Octadienylradikal sowie ein Phenyl-Acetylradikal und anschliessende De-

carbonylierung eine Umlagerung zum Benzylradikal statt. Durch Analyse des Zerfalls des Benzoylmethylradikals nach einer Kinetik reiner 1. Ordnung haben Ingold und Mitarbeiter die Geschwindigkeit der Umlagerung bestimmt.

Choo und Gaspar [39] haben die Addition von $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Radikalen an Äthylen (0.01 Mol l^{-1}) mit zeitaufgelöster ESR-Spektroskopie untersucht. Durch Analyse der Zerfallskurven nach pseudo-1. Ordnung haben sie die Additionskonstante bei $T = 20^\circ$ zu $1.7 \cdot 10^5 \text{ l Mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bestimmt. Allerdings ist unter den gewählten experimentellen Bedingungen die Lebensdauer des Trimethylsilylradikals nach 2. Ordnung $\tau_2 \simeq 340 \mu\text{s}$ [40], d.h. von etwa gleicher Grössenordnung wie die gemessene Lebensdauer 1. Ordnung $\tau_1 = 590 \mu\text{s}$, so dass eine Analyse nach reiner 1. Ordnung kaum gerechtfertigt ist.

Fessenden und Verma [41] haben die Reaktionsgeschwindigkeit von H-Atomen mit Alkoholen mit zeitaufgelöster ESR-Spektroskopie untersucht. Sie haben die Zerfallskurve nach gemischter Kinetik pseudo-1. Ordnung und 2. Ordnung analysiert, wobei sie für die 2. Ordnungskonstante den Wert der Selbstterminationskonstanten aus Messungen ohne Substrat verwendet und lediglich die pseudo-1. Ordnungskonstante durch Least-Squares-Anpassung bestimmt haben [42].

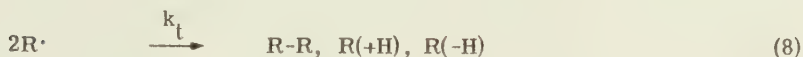
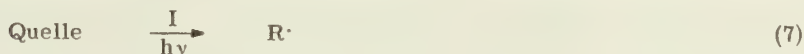
Ähnlich hat Krohn [36] die Geschwindigkeit einer nicht näher bekannten Reaktion pseudo-1. Ordnung des Pyridinylradikals in Isopropanol bestimmt, indem er zur 2. Ordnungskonstante, die er in einem System bestimmt hat, in dem die Reaktion 1. Ordnung nicht abläuft (Aceton/Isopropanol), soviel Anteil 1. Ordnung zur Zerfallskurve dazumischte, bis die Übereinstimmung mit der experimentellen Kurve befriedigend war.

Versuche, aus ESR-spektroskopisch gemessenen Zerfallskurven nach einem Zeitgesetz gemischter 1./2. Ordnung durch Least-Squares-Analyse die Lebensdauern τ_1 und τ_2 simultan zu bestimmen, sind bisher noch nicht unternommen worden. Aus diesem Grund ist es das Haupt-

ziel der vorliegenden Arbeit, die experimentellen und theoretischen Voraussetzungen für ein solches Verfahren zu schaffen, zu prüfen und auf einige ausgewählte Beispiele von Radikal-Molekül-Reaktionen (Kapitel 5 und 6) anzuwenden.

3. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

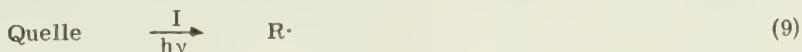
Reagieren photolytisch erzeugte Alkylradikale (z.B. $(\text{CH}_3)_3\dot{\text{C}}$) nur durch Selbsttermination, so lässt sich das folgende einfache Schema aufstellen:



In einem ersten Schritt werden durch Photolyse eines geeigneten Substrates mit einer konstanten Rate I freie Radikale $\text{R}\cdot$ gebildet. Diese im allgemeinen kurzlebigen Radikale reagieren durch Termination unmittelbar weiter, wobei durch Kombination das Produkt R-R entsteht und Disproportionierung (sofern überhaupt möglich), zu den Produkten R(+H) und R(-H) führt. Für eine Reihe von Alkylradikalen ist experimentell mit Hilfe kinetischer ESR-Spektroskopie gezeigt worden, dass diese Terminationen diffusionskontrolliert verlaufen [19-23].

In vielen Fällen hat das Radikal $[\text{R}\cdot]$ jedoch zusätzlich zur Selbsttermination noch weitere Reaktionsmöglichkeiten unter Bildung eines Sekundärradikals $\text{S}\cdot$, sei dies durch eine Fragmentierung, durch eine Umlagerung, durch Addition an ein ungesättigtes Substrat oder durch Atom-Abstraktion von einem Substrat SX . Im folgenden wird vorwiegend auf Abstraktionsreaktionen eingegangen, die hergeleiteten Beziehungen gelten jedoch sinngemäss auch für die anderen Reaktionstypen.

Unter Berücksichtigung einer zusätzlichen Reaktion von $\text{R}\cdot$ lautet das Reaktionsschema:





Die zusätzliche Reaktion (10) verläuft nach einer Kinetik 1.Ordnung (Fragmentierung, Umlagerung) oder nach einer Kinetik pseudo-1.Ordnung (Addition, Abstraktion, $k_1 = k_A \cdot [SX]$) sofern die Konzentration des Substrates SX genügend gross ist und während der Reaktion konstant bleibt. Zusätzlich müssen noch die Kreuztermination der Radikale $R\cdot$ und $S\cdot$, sowie die Selbsttermination von $S\cdot$ zu einer meist grossen Vielfalt von Produkten, berücksichtigt werden. Alle Terminations verlaufen nach einer Kinetik 2.Ordnung. Sofern $R\cdot$ und $S\cdot$ in Bezug auf Art und Grösse vergleichbare Radikale sind und annähernd diffusionskontrolliert terminieren, gilt näherungsweise die häufig verwendete und experimentell gestützte [43] Beziehung zwischen den Terminationskonstanten

$$2k_{t1} = 2k_{t2} = k_x \hat{=} 2k_t \quad (14)$$

Unter diesen Annahmen lauten die kinetischen Gleichungen für $R\cdot$ und $S\cdot$ nach (9) bis (13)

$$\frac{d[R\cdot]}{dt} = I - 2k_t [R\cdot]^2 - 2k_t [R\cdot] [S\cdot] - k_1 [R\cdot] \quad (15)$$

$$\frac{d[S\cdot]}{dt} = k_1 [R\cdot] - 2k_t [S\cdot]^2 - 2k_t [R\cdot] [S\cdot] \quad (16)$$

Für stationäre Radikalerzeugung, d.h. $I = \text{const.}$ folgt nach einer Anlaufphase

$$\frac{d[R\cdot]}{dt} = \frac{d[S\cdot]}{dt} = 0 \quad (17)$$

und mit (16) und (17)

$$[R\cdot]_0 + [S\cdot]_0 = (I/2k_t)^{1/2} = I \cdot \tau_t \quad (18)$$

und

$$[R\cdot]_0 = I \cdot \tau_t \frac{\tau_1}{\tau_1 + \tau_t} \quad (19)$$

$$[S\cdot]_0 = I \cdot \tau_t \frac{\tau_t}{\tau_1 + \tau_t} \quad (20)$$

wobei

$$\tau_t = (2k_t \cdot I)^{-1/2} = \frac{1}{2k_t([R\cdot]_0 + [S\cdot]_0)} \quad (21)$$

die Lebensdauer der totalen Radikalkonzentration $[R\cdot]_0 + [S\cdot]_0$ bedeutet. Gleichung (21) zeigt, dass die Gesamtradikalkonzentration nach einer Kinetik 2.Ordnung abreagiert.

$$\tau_1 = \frac{1}{k_1} = \frac{1}{k_A [SX]} \quad (22)$$

ist die Lebensdauer 1.Ordnung von $R\cdot$ auf Grund von Reaktionen 1.- oder pseudo-1.Ordnung.

Für intermittierende Radikalerzeugung kann für die On-Periode für das zeitliche Verhalten der Radikalkonzentrationen $[R\cdot]$ und $[S\cdot]$ keine geschlossene Lösung (analog zu (19) und (20)) angegeben werden, hingegen ergibt die Addition von (15) und (16) und anschließende Integration für die Gesamtkonzentration den Ausdruck

$$[R\cdot] + [S\cdot] = I \cdot \tau_t \cdot \tanh t/\tau_t \quad (23)$$

Für $t \gg \tau_t$ geht (23) in den Ausdruck (18) für die Summe der Stationärkonzentrationen über ($\tanh \infty = 1$). Aus (23) wird zudem ersichtlich,

dass $R\cdot$ und $S\cdot$ den stationären Konzentrationswert gleichzeitig erreichen und $[S\cdot]$ nach Abschalten der Radikalerzeugung nicht mehr weiter anwächst.

Für die Off-Periode ($I = 0$) lauten die Differentialgleichungen (15) und (16)

$$-\frac{d[R\cdot]}{dt} = 2k_t [R\cdot]^2 + 2k_t [R\cdot] [S\cdot] + k_1 [R\cdot] \quad (24)$$

$$-\frac{d[S\cdot]}{dt} = 2k_t [S\cdot]^2 + 2k_t [R\cdot] [S\cdot] - k_1 [R\cdot] \quad (25)$$

und die Differentialgleichung für die Gesamtradikalkonzentration

$$-\frac{d([R\cdot] + [S\cdot])}{dt} = 2k_t ([R\cdot] + [S\cdot]) \quad (26)$$

mit der Lösung

$$[R\cdot] + [S\cdot] = \frac{[R\cdot]_0 + [S\cdot]_0}{1 + 2k_t ([R\cdot]_0 + [S\cdot]_0) \cdot t} \quad (27)$$

Gleichung (27) bedeutet, dass die Gesamtradikalkonzentration nach einem gewöhnlichen Zeitgesetz 2.Ordnung zerfällt. Werden vor der Off-Periode die Stationärkonzentrationen $[R\cdot]_0$ und $[S\cdot]_0$ erreicht, so lässt sich (27) mit (21) schreiben als

$$[R\cdot] + [S\cdot] = \frac{[R\cdot]_0 + [S\cdot]_0}{1 + \frac{t}{\tau_t}} \quad (28)$$

(28) in (24) eingesetzt, ergibt nach Integration und Umformung

$$[R\cdot] = [R\cdot]_0 \frac{e^{-t/\tau_1}}{1 + \frac{t}{\tau_t}} \quad (29)$$

Für $[S\cdot]$ folgt aus (28) und (25) in Analogie

$$[S\cdot] = \frac{[S\cdot]_0 + [R\cdot]_0 (1 - e^{-t/\tau_1})}{1 + t/\tau_t} \quad (30)$$

Die Gleichungen (29) und (30) sind im Prinzip geeignet, experimentell gemessene Zerfallskurven der Radikale $R\cdot$ oder $S\cdot$ durch Least-Squares-Analyse auszuwerten und die interessierenden Parameter τ_1 und τ_t zu bestimmen. Allerdings zwingen die experimentellen Randbedingungen zu gewissen Einschränkungen. In den meisten zeitaufgelösten ESR-Messungen liegen die Lebensdauern 2.Ordnung τ_t in der Größenordnung von 0.1 bis 1 ms. Bedingt durch die Zeitkonstante des Spektrometers von $\sim 120 \mu s$ ist damit bereits die obere Grenze der erfassbaren Reaktionsgeschwindigkeiten erreicht, und die Messungen sind somit aus technischen Gründen (Verzerrung der Zerfallskurven durch Filter-Zeitkonstanten) auf kleine Beiträge der Lebensdauer 1. Ordnung zur Gesamtlebensdauer (d.h. $\tau_1 \gg \tau_t$) beschränkt. Damit wird auch $[S\cdot]_0 \ll [R\cdot]_0$, was bedeutet, dass nur die Konzentration des Primärradikals $R\cdot$ quantitativ mit genügender Genauigkeit erfasst werden kann und $S\cdot$ unter Umständen ESR-spektroskopisch nur schwach oder gar nicht beobachtet werden kann. Die Konzentration $[S\cdot]$ ist folglich, ebenso wie die Erzeugungsrate I , unbekannt, und die 2.Ordnungskonstante k_t kann nicht nach (21) aus τ_t bestimmt werden.

Durch Definition einer Lebensdauer 2.Ordnung τ_2 , die sich nur auf die Selbsttermination des Radikals $R\cdot$ bezieht

$$\tau_2 = (2k_t [R\cdot]_0)^{-1} \quad (31)$$

lässt sich diese Schwierigkeit umgehen. Mit (21) und (31) wird

$$\frac{1}{\tau_2} = 2k_t([R\cdot]_0 + [S\cdot]_0) - 2k_t[S\cdot]_0$$

$$\frac{1}{\tau_t} = \frac{1}{\tau_2} + \frac{[S\cdot]_0}{[R\cdot]_0} \quad (32)$$

Nach (20) und (21) ist jedoch das Verhältnis der stationären Radikalkonzentrationen

$$\frac{[S\cdot]_0}{[R\cdot]_0} = \frac{\tau_t}{\tau_1} \quad (33)$$

womit sich die Beziehung zwischen τ_2 und τ_t schreiben lässt als

$$\frac{1}{\tau_t} = \frac{1}{2\tau_2} \left(1 + (1 + 4 \frac{\tau_2}{\tau_1})^{1/2} \right) \quad (34)$$

(34) ergibt in (29) eingesetzt

$$[R\cdot] = [R\cdot]_0 \frac{e^{-t/\tau_1}}{1 + \frac{1}{2} (1 + (1 + 4 \tau_2/\tau_1)^{1/2}) \cdot t/\tau_2} \quad (35)$$

Analog dazu lautet die Beziehung für die Konzentration des Sekundär-
radikals $S\cdot$

$$[S\cdot] = \frac{[S\cdot]_0 + [R\cdot]_0 (1 - e^{-t/\tau_1})}{1 + \frac{1}{2} (1 + (1 + 4 \tau_2/\tau_1)^{1/2}) \cdot t/\tau_2} \quad (36)$$

Gleichung (35) ist zwar zur Auswertung weniger elegant als (29), bietet jedoch wesentliche Vorteile bei der Kurvenanpassung. Wird nämlich τ_2 an Stelle von τ_t als Anpassparameter der Least-Squares-Analyse

verwendet, so kann daraus zusammen mit der Konzentration $[R\cdot]_0$ aus dem stationären ESR-Spektrum die Selbstterminationskonstante k_t direkt berechnet und allenfalls mit unabhängigen Messungen aus Einradikal-Systemen verglichen werden, ohne dass die Konzentration von $S\cdot$ bekannt sein muss.

$[R\cdot]_0$ kann entweder durch Eichung des Spektrometers als absolute Grösse [7,9] oder durch Vergleich mit einer Probe eines stabilen Radikals (z.B. DPPH) als Relativwert erhalten werden.

Für Abstraktionsreaktionen (10) nach pseudo-1.Ordnung und konstanter Substratkonzentration $[SH]$, gilt für k_1

$$k_1 = k_A [SH] = \frac{1}{\tau_1 [SH]} \quad (37)$$

Bei bekannter Substratkonzentration $[SH]$ lässt sich also die gesuchte Konstante k_A direkt aus dem angepassten Parameter τ_1 ohne Kenntnis absoluter Radikalkonzentrationen oder Erzeugungsraten bestimmen.

Allerdings scheint die Annahme, die in Gleichung (14) getroffen wurde, dass alle Terminationen gleich schnell verlaufen, eine wesentliche Einschränkung in der allgemeinen Anwendbarkeit der Methode zur Bestimmung der Geschwindigkeit von Radikal-Molekül-Reaktionen auf wenige Spezialfälle. Andererseits sind die Differentialgleichungen ohne diese Näherung nicht geschlossen lösbar und die Zerfallskurven folglich nicht nach den üblichen Methoden der Least-Squares-Analyse auswertbar.

Es ist deshalb erforderlich, genau zu prüfen, wie stark sich Abweichungen von der Annahme (14) in der Auswertung von Zerfallskurven nach (35) als Fehler auswirken.

Zu diesem Zweck wurden für die Reaktionen (11) und (13) verschiedene Geschwindigkeitskonstanten k_{t1} bzw. k_{t2} und lediglich für die Kreuztermination (12) der bewährte Ansatz

$$k_x = 2(k_{t1} k_{t2})^{1/2} \quad (38)$$

angenommen.

Die damit aus (9) bis (13) folgenden Differentialgleichungen lauten

$$-\frac{d[R\cdot]}{dt} = 2k_{t1} [R\cdot]^2 + 2(k_{t1} k_{t2})^{1/2} [R\cdot] [S\cdot] + \frac{1}{\tau_1} [R\cdot] \quad (39)$$

$$-\frac{d[S\cdot]}{dt} = 2k_{t2} [S\cdot]^2 + 2(k_{t1} k_{t2})^{1/2} [R\cdot] [S\cdot] - \frac{1}{\tau_1} [R\cdot] \quad (40)$$

und lassen sich nicht wie (24) und (25) analytisch lösen. Deshalb wurde ein numerisches Verfahren angewandt (Runge-Kutta-Verner, 5. und 6. Ordnungs-Methode, IMSL - LIB 0008 Juni 1980) und die Integration auf einem Grosscomputer (IBM 3033) durchgeführt. Dabei wurde das Verhältnis der Terminationskonstanten k_{t2}/k_{t1} , sowie der Anteil der 1. Ordnungsreaktion $\lambda = \tau_2/\tau_1$ über einen weiten Bereich variiert. Die so berechneten Zerfallskurven wurden anschliessend durch die im Kapitel 4 beschriebene Least-Squares-Methode von Marquardt nach Gleichung (35) (die unter der Annahme gleicher Terminationskonstanten hergeleitet wurde!) angepasst und es wurde geprüft, ob das ursprünglich für die Integration vorgegebene Verhältnis $\lambda = \tau_2/\tau_1$ befriedigend wiedergegeben wurde. Die Resultate sind in Tabelle 3.1 als Verhältnis des aus der Anpassung resultierenden Werts von λ zum ursprünglich vorgegebenen Werts λ_0 dargestellt. k_{t2}/k_{t1} wurde von 0.001 bis 1000, der Anteil 1. Ordnung λ von 0.1% bis 20% variiert. In einem Bereich $0.2 \leq k_{t2}/k_{t1} \leq 5$ und $0.001 \leq \lambda \leq 0.2$ wird das Verhältnis λ mit einem Fehler von höchstens 6% reproduziert. Selbst im extremen Bereich $0.001 \leq k_{t2}/k_{t1} \leq 1000$ ist die Abweichung von den ursprünglichen Parametern bis $\lambda = 0.2$ höchstens 14%! Dies zeigt, dass die Selbsttermination von $S\cdot$ die Zeitabhängigkeit von $R\cdot$ nur sehr wenig beeinflusst, so dass die Gültigkeit von Gleichung (35) nicht nur auf den Spezialfall $k_{t1} = k_{t2}$ beschränkt ist, sondern über einen weiten Bereich unterschiedlicher Terminationskonstanten zu korrekten Resultaten führt.

k_{t2}/k_{t1} $\lambda_o \cdot 100$	0.001	0.01	0.1	0.2	0.5	1	2	5	10	100	1000
0.1	.998	.998	.998	.999	.999	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
0.5	.993	.993	.995	.997	.998	1.000	1.002	1.004	1.005	1.008	1.009
1	.986	.987	.991	.993	.997	1.000	1.003	1.007	1.010	1.016	1.018
5	.940	.947	.964	.973	.986	1.000	1.013	1.030	1.040	1.060	1.067
10	.903	.913	.942	.956	.980	1.000	1.021	1.046	1.046	1.093	1.103
20	.869	.883	.921	.941	.973	1.000	1.028	1.063	1.085	1.125	1.139

Tabelle 3.1 Einfluss ungleicher Terminationskonstanten k_{t1} und k_{t2} auf die Auswertung nach Gleichung (29). Darstellung des Verhältnisses λ/λ_o als Funktion von k_{t2}/k_{t1} und λ_o .

4. EXPERIMENTELLER TEIL

Die verwendete experimentelle Anordnung zur zeitaufgelösten Messung von ESR-Signalen wurde in den wesentlichen Teilen in den Jahren 1970 bis 1972 von H. Paul [44] und E. Hamilton [9] entwickelt, und später von H. Schuh [7,8] und H. Itzel [45] modifiziert. Für die Analyse von Radikal-Zerfallskurven nach einer Kinetik gemischter Ordnung war es jedoch notwendig, die Empfindlichkeit der Apparatur wesentlich zu erhöhen und die Datenanalyse, als Folge der komplizierteren Kinetik, vollständig neu zu organisieren.

In den folgenden Abschnitten wird die gesamte Apparatur beschrieben, wobei jedoch besonders auf die Modifikationen zur Steigerung der Empfindlichkeit der Apparatur und auf die Auswertemethode näher eingegangen wird.

4.1. Optische Anordnung

Abbildung 1 zeigt die optische Anordnung, wie sie zur photolytischen Erzeugung und zeitaufgelösten Beobachtung von kurzlebigen Radikalen im Hohlraum eines ESR-Spektrometers verwendet wurde.

Der Lichtbogen einer 1000 W Xe-Hg-Höchstdrucklampe (Hannovia 977-B1), die mit einem stabilisierten Netzgerät (Heinzinger TNX-B1) betrieben wird, befindet sich im einen Brennpunkt eines axialsymmetrischen Ellipsoidreflektors E [46,47]. Dieser Spiegel wurde aus einem Glasblock (BAK 50, Schott, Mainz) approximativ mit 10 Kugeln verschiedener Radien hineingeschliffen (Meyer, optische Werkstätte, Zürich, Interferenz AG, Berneck) und mit einer reflektierenden Aluminiumschicht, sowie einer Quarz-Schutzschicht versehen (Alflex A, Balzers AG, Balzers). Die Hauptachsen des Ellipsoids betragen $a = b = 150$ mm und $c = 290$ mm. Das Lampengehäuse ist wassergekühlt und wird zur Verhinde-

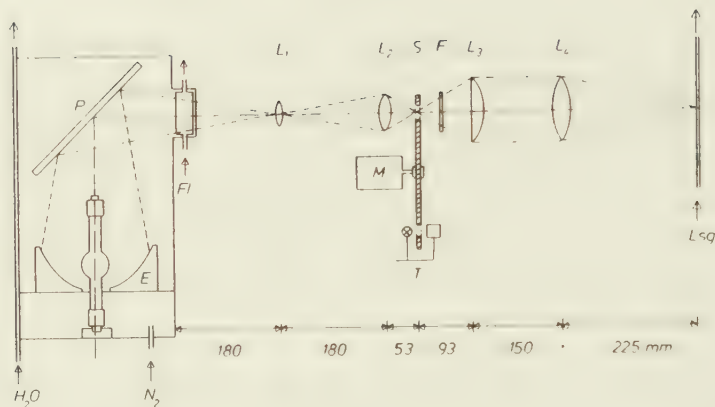


Abb. 1: Optische Anordnung mit Ellipsoidreflektor zur photochemischen Erzeugung von Radikalen.

rung der Bildung von Ozon und nitrosen Gasen ständig mit N_2 gespült. Durch den Planspiegel P, dessen Träger ebenfalls wassergekühlt ist, werden die Lichtstrahlen umgelenkt und durchlaufen eine Filterküvette (Schichtdicke = 3 cm, $D = 7$ cm) durch die eine Filterlösung FI zirkuliert ($1.4 \text{ Mol l}^{-1} \text{ NiSO}_4$, $0.21 \text{ Mol l}^{-1} \text{ COSO}_4$ und $0.01 \text{ Mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ in H_2O [48]), die einen grossen Teil des infraroten und sichtbaren Anteils der Lichtquelle absorbiert und die Wellenlänge des Photolyselichtes auf $225 \text{ nm} \leq \lambda \leq 340 \text{ nm}$ beschränkt. Die Feldlinse L1 ($D = 35 \text{ mm}$, $f = 70 \text{ mm}$, Suprasil) steht im 2. Brennpunkt des Ellipsoidspiegels und dient der Verminderung von Lichtinhomogenitäten, die durch die im Strahlengang stehende Lampe und durch die Approximation des Ellipsoides durch Kugelflächen zustande kommen. Die Linse L2 ($D = 45 \text{ mm}$, $f = 50 \text{ mm}$) bildet den Brennfleck der Lampe verkleinert auf die Schlitzblende (Höhe 13 mm, Breite variabel, typisch 3 mm) des rotierenden Sektors ab. Diese im Strahlengang stehende rotierende Scheibe mit zwei sektorförmigen Ausschnitten ermöglicht eine rechteckförmige

Modulation des Lichtes in einem an/aus Verhältnis von 1:3 mit einer Frequenz wählbar zwischen ca. 10 und 250 Hz. Die Sektorscheibe wird mit einem Gleichstrommotor M (Bodine NSE 13) und einem programmierbaren Netzgerät (Sorensen DCR 150-3B) angetrieben. Ueber eine Lichtschranke (GaAs-Diode CQY 17, Phototransistor BPX 43, Siemens) wird in Phase mit dem Photolyselicht ein Triggersignal erzeugt, das in einen 10 μ s-Puls umgewandelt und einerseits zur Synchronisation der Datenaufnahme verwendet, anderseits zur rückgekoppelten Regelung der Motordrehzahl (ca. $\pm$ 0.5 Hz bei 150 Hz während 30 Minuten) verwendet wird.

Der Scheibendurchmesser beträgt 19 cm, so dass sich bei einer typischen Blendenöffnung von 3 mm und einer typischen Frequenz von 175 Hz eine Abweichung des Photolyselichtes vom idealen Rechteckverhalten (Halbschattenfehler) von ca. 40 μ sec ergibt. Mit Hilfe der Linsen L3 ($D = 75$ mm, $f = 125$ mm, plankonvex) und L4 ($D = 85$ mm, $f = 210$ mm, bikonvex) wird die homogen ausgeleuchtete Sektorblende um einen Faktor ca. 2.5 vergrößert durch das horizontale Stabgitter (Transmission 75%) des Spektrometerhohlraums homogen auf die Quarzzelle abgebildet, durch die kontinuierlich die Photolyse-Lösung fließt. Durch die Verwendung zusätzlicher Glasfilter F (Kantenfilter Schott, WG-Serie, Schwarzglasfilter Schott, UG 11), kann der Wellenlängenbereich des Bestrahlungslichtes weiter eingeschränkt und der jeweiligen Problemstellung angepasst werden.

Eine ausführliche Beschreibung der Ellipsoidspiegellampe sowie Messungen von Quantenfluss und spektraler Intensitätsverteilung sind in [46] enthalten.

Gegenüber der früher verwendeten, in [8,9] beschriebenen optischen Anordnung, konnte der Quantenfluss in der ESR-Zelle mehr als verdoppelt und deshalb eine wesentlich grössere stationäre Radikalkonzentration erzeugt werden.

4.2. ESR-Apparatur

In Abbildung 2 ist schematisch die Apparatur zur zeitaufgelösten Messung von ESR-Signalen dargestellt. Das Kernstück der Apparatur stellt ein kommerziell erhältliches hochauflösendes ESR-Spektrometer (Varian E-9) mit 100 kHz Feldmodulation und einem 9-Zoll Elektromagneten (Varian V3400 mit Power-Supply V2500) dar.

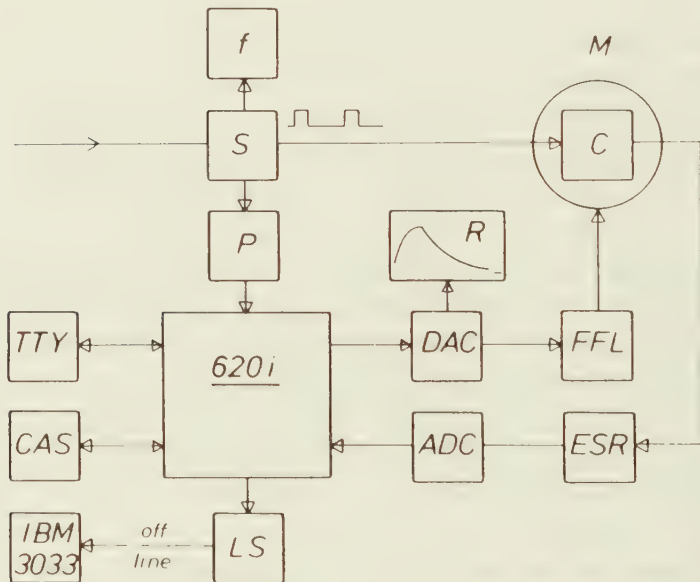


Abb. 2: Blockschaltbild der Messanordnung zur Bestimmung kinetischer Konstanten mit zeitaufgelöster Elektronenspinresonanz. (f = Frequenzzähler, S = rotierender Sektor, C = ESR-Hohlraum, M = Magnet, P = Pulswandler, R = ESR-Schreiber, TTY = Teletyp, DAC = Digital-Analog-Wandler, ADC = Analog-Digital-Wandler, 620i = Prozessrechner, CAS = Magnetbandeinheit, FFL = Feld-Frequenz-Stabilisator, LS = Lochstreifeneinheit, IBM 3033 = Grossrechner).

Zur Langzeitstabilisierung ist das Spektrometer mit einem Feld-Frequenz-Lock (Varian E272) ausgerüstet, der die Resonanzbedingung für ein bestimmtes Radikal ständig aufrecht erhält, indem die Resonanzbedingung für eine stabile paramagnetische Probe (DPPH) durch Nachregelung des Magnetstromes fortwährend eingehalten wird. Im Magnetfeld befindet sich ein TE104 Doppelhohlraum (Varian E232), der im hinteren Teil als Substandard eine stabile Radikalprobe (Varian Strong Pitch 904450-1) enthält. Im vorderen Hohlraum befindet sich in einem Quarzrohr, das teilweise als Dewar ausgebildet ist, die Durchfluss-Reaktionszelle mit Suprasilfenster (8 x 50 mm) und einer optischen Weglänge von 1 mm. Die Probenlösung fließt kontinuierlich, von einer motorbetriebenen, gasdichten Glasspritze (Hamilton Gasdicht, Serie 1000, 50 ml) gepresst, mit einer typischen Durchflussrate von 0.5 bis 1 ml pro Minute durch die Reaktionszelle. Dies entspricht einer mittleren Verweilzeit der Lösung in der Bestrahlungszone von 10 bis 20 Sekunden. Die Probentemperatur kann durch geregeltes Aufheizen eines mit Trockeneis/Aethanol oder flüssigem Stickstoff vorgekühlten Stickstoffstromes variiert (Varian, Variable Temperature Accessory E-257) und unmittelbar am Austritt der Lösung aus der Bestrahlungszone mit einem Ni-Konstantan-Thermoelement gemessen werden. Der über die Länge der Bestrahlungszone gemessene Temperaturgradient beträgt in Cyclohexan bei $T = 50^{\circ}$ ca. 4° . Die jeweils angegebenen Temperaturen sind entsprechend korrigiert und beziehen sich auf das Zentrum der bestrahlten Zone.

Um zeitaufgelöste Messungen zu ermöglichen, ist das E-9 Spektrometer über ein Interface (Varian S-1142 Acquisition and Control Unit) mit einem Prozessrechner (Varian 620i, 16 Bit Wortlänge, 8k Speicher, Zykluszeit 1.8 μ s) verbunden. Das Interface besteht aus einem 10 kHz Analog-Digital-Wandler (Varian ADC 919525) mit einem 4-Kanal Multiplexer, 5 Digital-Analog-Wandlern (Varian DAC 919515, 14 Bit), einem programmierbaren Timer, sowie je 16 External-Control- und Sense-Linien. Zudem steht ein sehr schneller Analog-Digital-Wandler (Varian, Fast Analog-Digital-Converter S-1414) mit einer Auflösung von 8 Bit

bei 183.12 kHz (= 546 μ s) und 13 Bit bei 101.86 kHz (= 9.83 μ s) Konversionsrate zur Verfügung. An peripheren Einheiten verfügt der Rechner über einen Teletype mit Lochstreifen Leser/Stanze (Teletype ASR 33TM) und zwei Kassetten-Magnetband-Einheiten (1/4 Zoll). Für den Rechner 620i stand ein von H. Itzel entwickeltes Betriebssystem ASY-LOD [117] zur Verfügung. Sämtliche Programme wurden in Assembler-Sprache (Varian DAS Assembler F-I) geschrieben.

4.3. Aufnahme von Konzentrations- Zeit-Profilen

Der Zerfall der Radikalkonzentration findet unter ESR-spektroskopischen Bedingungen ($[R\cdot] > 10^{-7}$ Mol l⁻¹) im Millisekunden-Bereich statt. Aus diesem Grund muss mit möglichst kurzer Spektrometer-Filterkonstante gemessen werden, wobei normalerweise aus Signal/Rausch Gründen eine grosse Anzahl Einzelzerfälle, typischerweise 20000 bis 200000, summiert werden. Dabei verbessert sich das Signal/Rausch Verhältnis der kinetischen Kurven mit $\sqrt{N}$ (N = Anzahl Zerfälle).

Zur Durchführung einer zeitaufgelösten Messung wird das Magnetfeld so eingestellt, dass für eine möglichst intensive ESR-Linie des Radikals die Resonanzbedingung erfüllt ist. Die Frequenz der rechteckförmigen Lichtmodulation wird so gewählt, dass während der Hellperiode das ESR-Signal annähernd den stationären Wert, d.h. den gleichen Wert wie bei kontinuierlicher Bestrahlung erreicht. Sobald die Frequenz des rotierenden Sektors stabil ist, kann das Steuerprogramm des Prozessrechners gestartet werden. Nach dem Löschen der Speicherbereiche, die für die Kurvenspeicherung benötigt werden (0 bis 1 K und 2 bis 5 K) wird als Erstes die Umdrehungsgeschwindigkeit der Sektorscheibe wie folgt gemessen: Sobald die Phototransistor-Lichtschranke bei Beginn einer Dunkelperiode über eine Sense-Linie einen Triggerpuls liefert,

wird die Anzahl Computerzyklen ($1.8 \mu\text{s}$) bis zum Auftreten des nächsten Triggersignals bei Beginn der folgenden Dunkelperiode gezählt und daraus die Sektorfrequenz berechnet. Da die maximale Anzahl Messpunkte, die während einer Dunkelperiode digitalisiert werden können, durch die Konversionsrate des AD-Wandlers gegeben ist, werden auf Grund der gemessenen Sektorfrequenz die Anzahl Punkte pro Zerfallskurve (maximal 1024) sowie Geschwindigkeit und Auflösung der AD-Umwandlung festgelegt (8 Bit bei $\nu > 35 \text{ Hz}$; 13 Bit bei $\nu > 35 \text{ Hz}$). Zudem wird das Unterprogramm, das über den programmierbaren Timer den AD-Wandler steuert, je nach Sektorfrequenz modifiziert. Im 'fast mode' werden nacheinander alle Punkte digitalisiert und zwischengespeichert. Da die Zeit zwischen zwei Messpunkten ($\Delta t \simeq 15 \mu\text{s}$ bei 200 Hz) zu einer Addition nicht ausreicht, werden sie erst in der nächsten Periode zu den Daten der vorhergehenden Periode addiert. Es wird deshalb nur jeder vierte Zerfall aufgenommen. Im 'slow mode' wird jeder Punkt nach der Digitalisierung durch 16 dividiert und unmittelbar darauf zu den schon vorhandenen Daten addiert. Es wird nur dann jeweils ein Zerfall ausgelassen, wenn die Summe der Datenpunkte die Computer-Wortlänge (16 Bit = $2^{15} = 32768$) übersteigt und eine 'double-precision-Addition' notwendig wird.

Für viele kinetische Auswertungen (z.B. Kinetik 2.Ordnung, gemischte Kinetik 1./2.Ordnung) ist die exakte Kenntnis der Lage der Spektrometer-Nulllinie erforderlich. Um dies zu erreichen, wird jeweils nach einer bestimmten Anzahl Radikalzerfälle das Magnetfeld auf einen Wert verändert, bei dem die ESR-Resonanzbedingung nicht erfüllt ist. Zu diesem Zweck wird zuerst über einen AD-Wandler die Spannung am Eingang des Feld-Frequenz-Lock (Potentiometer, das mechanisch an die X-Achse des Spektrometer-Schreibers gekoppelt ist und über die Helmholtzspulen der FF-Lock-Sonde den Magnetfeld-Sweep bewirkt) gemessen. Ein DA-Wandler wird anschliessend auf diese Spannung gebracht und durch ein Relais mit dem Eingang des FF-Lock verbunden. Anschliessend wird die Gleichspannung des DAC linear mit einer Rate

von ~ 50 Gauss pro Sekunde erhöht, bis die gewünschte Off-Resonanz Position erreicht ist. An dieser Stelle werden nun gleich viele Nulllinienpunkte akkumuliert, wie zuvor Zerfälle. Anschliessend wird durch Umkehrung des Vorgangs das ursprüngliche Magnetfeld wieder eingestellt. Dieser Zyklus wird wiederholt, bis die gewünschte Anzahl Zerfälle erreicht ist (20 000 bis 200 000) und die kinetischen Kurven genügend rauschfrei vorliegen. Die in 'double-precision'-Format (30 Bit pro Punkt) gespeicherten Daten werden unter Beibehaltung der grösstmöglichen Präzision auf 'single-precision'-Format (15 Bit pro Punkt) reduziert und können dann auf dem Spektrometer-Oszilloskop oder auf dem Spektrometerschreiber graphisch dargestellt, auf Magnetbandkassette gespeichert, auf dem Teletype ausgedruckt oder als 8-Spur Lochstreifen (ASCII-Code + Spur 8) gestanzt werden. Für die Auswertung nach einer Kinetik reiner 2. Ordnung steht für den Prozessrechner ein Programm zur Verfügung, das eine 2-Parameter Least-Squares-Anpassung an die theoretische Gleichung

$$[R\cdot] = [R\cdot]_0 \frac{1}{1 + 2k_t [R\cdot]_0 \cdot t} \quad (41)$$

mit den Parametern $[R\cdot]_0$ und $2k_t$ durchführt oder eine graphische Darstellung der linearisierten Form

$$\frac{[R\cdot]_0}{[R\cdot]} = 1 + 2k_t [R\cdot]_0 \cdot t \quad (42)$$

ermöglicht.

Für kompliziertere Auswertungen, z.B. gemischte Kinetik nach Gleichung [35] werden die Daten auf Lochstreifen gestanzt und ins Rechenzentrum der Universität Zürich übertragen, dort auf 9-Spur-Magnetband kopiert und stehen anschliessend für Rechnungen auf dem Grosscomputer (IBM 3033 OS/MVS) zur Verfügung.

Ein Teil der zeitaufgelösten ESR-Messungen wurde auf einer von M. Lehn aufgebauten Apparatur durchgeführt [49]. Die Messanordnung unterscheidet sich von der in dieser Arbeit beschriebenen vor allem in der Methode der Bestimmung der Spektrometer-Nulllinie, sowie der Datenaufnahme und -Analyse. Eine ausführliche Beschreibung der Anordnung ist in [49] enthalten. Ein Teil der Messungen dieser Arbeit wurde unter identischen Reaktionsbedingungen auf beiden Apparaturen durchgeführt und hat innerhalb der üblichen experimentellen Fehlergrenzen identische Resultate ergeben.

4.4. Analysemethoden

4.4.1. Gradientenmethode und Linearisierungsverfahren

Die Auswertung der kinetischen Kurven erfordert die Anpassung experimenteller Messwerte an ein integriertes Zeitgesetz, das meist mehrere freie Parameter a_j enthält z.B. Radikalkonzentrationen, Lebensdauern, etc. Häufig ist dabei die Abhängigkeit der den Messwerten y_i zugrunde liegenden wahren Werten μ_i von den Parametern a_j nicht linear (vgl. z.B. Gleichung (35)). Die bekannten Methoden der linearen Ausgleichsrechnung sind deshalb nicht anwendbar, und das Verfahren zur Minimierung von χ^2 führt im allgemeinen zu Gleichungssystemen, die nicht nach den Parametern a_j auflösbar sind.

Zur Anpassung von Kurven an nichtlineare Funktionen steht jedoch eine Reihe von Verfahren zur Verfügung, von denen die beiden Gebräuchlichsten im Folgenden kurz beschrieben werden [50,51].

Gradienten-Methode

Für einen geschätzten Parametersatz a_j wird der Gradient von χ^2 , der Summe der quadratischen Abweichungen,

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \frac{1}{\sigma_i^2} (y_i - \mu_i)^2 \quad (43)$$

bezüglich der Änderung aller Parameter a_k berechnet. σ_i ist die Unsicherheit des Messpunktes y_i . Dann werden alle Parameter a_k simultan um eine vorgegebene Schrittweite derart entgegen der Richtung des Gradienten auf der χ^2 -Hyperfläche variiert, dass χ^2 verkleinert wird. Für den neuen Parametersatz wird dieser Vorgang wiederholt, bis schliesslich ein Parametersatz a_j gefunden wird, für den χ^2 minimal ist.

Linearisierungs-Methode

Die nichtlineare Anpassfunktion

$$y(x) = f(a_1 \dots a_n) \quad (44)$$

wird als Taylor-Reihe bei diesem Verfahren bis zu den Gliedern 1. Ordnung nach den Parametern a_j entwickelt:

$$y(x) = y_0(x) + \sum_{j=1}^n \left\{ \frac{\partial y_0(x)}{\partial a_j} \delta a_j \right\} \quad (45)$$

Diese Gleichung ist linear in den Parameterinkrementen δa_j , zu deren Bestimmung nun die Methoden der linearen Ausgleichsrechnung angewandt werden können. Die Summe der quadratischen Abweichungen wird mit (45) und (43) zu

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{1}{\sigma_i^2} (y_i - y_0(x_i) - \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial y_0(x_i)}{\partial a_j} \delta a_j \right))^2 \right\} \quad (46)$$

Ableitung nach den n Parameterinkrementen δa_k

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial \delta a_k} = -2 \sum \left\{ \frac{1}{\sigma^2} (y_i - y_o(x_i)) - \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial y_o(x_i)}{\partial a_j} \delta a_j \right) \frac{\partial y_o(x_i)}{\partial a_k} \right\} \quad (47)$$

Null setzen dieser Ableitungen ergibt einen Satz von n simultanen Gleichungen für die n Parameterinkremente δa_j , dargestellt durch die Matrixgleichung

$$\beta = \delta a \cdot \alpha \quad (48)$$

mit den Elementen

$$\beta_k = \sum_i^N \left\{ \frac{1}{\sigma^2} (y_i - y_o(x_i)) \frac{\partial y_o(x_i)}{\partial a_k} \right\} \quad (49)$$

$$\alpha_{jk} = \sum_i^N \left\{ \frac{1}{\sigma^2} \frac{\partial y_o(x_i)}{\partial a_j} \frac{\partial y_o(x_i)}{\partial a_k} \right\} \quad (50)$$

Durch Inversion der Matrix α erhält man die Krümmungsmatrix

$$\epsilon = \alpha^{-1} \quad (51)$$

und damit die gesuchten n Bestimmungsgleichungen für die Parameterinkremente

$$a_j = \sum_{k=1}^n \beta_k \cdot \epsilon_{jk} \quad (52)$$

Die ursprünglichen Parameter a_j werden dann um δa_j modifiziert und die Funktion (44) an der Stelle des neuen Parametersatzes erneut nach (45) in einer Potenzreihe entwickelt und nach (51) wieder die optimier-

ten Parameter berechnet. Dieses Verfahren wird wiederholt, bis bei minimalem χ^2 der optimale Parametersatz erreicht wird.

Die Gradientenmethode funktioniert meist recht gut, solange sich χ^2 bei Variation der Parameter stark ändert, d.h. solange man noch weit vom χ^2 -Minimum entfernt ist. Das Linearisierungsverfahren führt in diesem Bereich häufig zur Divergenz. In der Nähe des meist flachen χ^2 -Minimums dagegen ist die Näherung der Linearisierung meist besser erfüllt, doch treten hier bei der Gradientenmethode häufig Probleme auf, die Schrittweite der Parameteränderung sinnvoll zu wählen. Dies sei an einem Beispiel in Abbildung 3 verdeutlicht. Sie zeigt den Verlauf einer Least-Squares-Anpassung an eine experimentelle Zerfallskurve des t-Butylradikals während der Photolyse einer Lösung von 2 Vol-% Di-t-Butyl-

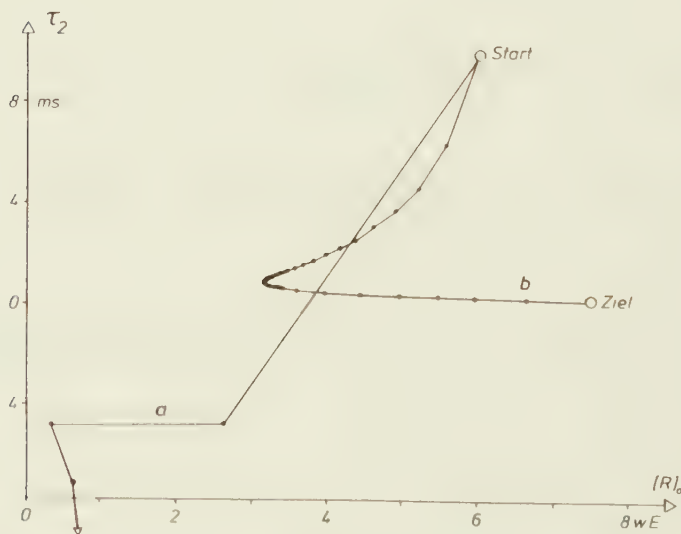


Abb. 3: Analyse einer 2. Ordnung-Zerfallskurve des t-Butylradikals in Methylcyclopentan.
a) nach der Linearisierungsmethode
b) nach der Gradientenmethode

keton in Methylcyclopentan. Für das t-Butylradikal wird ein Zerfall nach reiner 2.Ordnung erwartet (vgl. Kap. 5.2.) so dass die kinetische Kurve nach Gleichung (41) angepasst werden kann, mit den freien Parametern $[R\cdot]_0$ und τ_2 . Die geschätzten Startparameter betragen $\tau_2 = 9$ ms und $[R\cdot]_0 = 6$ willkürliche Einheiten. In Kurve a in Abbildung 3 sind die beiden Fit-Parameter nach jedem Iterationsschritt des Linearisierungs-Verfahrens eingezeichnet ($\bullet$) und durch Geraden verbunden. Bereits nach 3 Iterationen wird allerdings ein negativer Wert von τ_2 erhalten, was physikalisch nicht sinnvoll ist und bedeutet, dass das Verfahren nicht konvergiert. Die Kurve b zeigt die Parameter $[R\cdot]_0$ und τ_2 nach jedem Schritt einer Anpassung nach der Gradientenmethode. Mit einem sehr grossen Rechenaufwand von über 150 Iterationen (nur jede 5. Iteration ist eingezeichnet), wird ein physikalisch sinnvolles Minimum mit $\tau_2 = 0.240$ ms erreicht.

4.4.2. Marquardt-Algorithmus

Für alle Least-Squares-Analysen in der vorliegenden Arbeit wurde ein Verfahren angewandt, das 1964 von Donald W. Marquardt [52,53] eingeführt wurde und häufig als Marquardt-Algorithmus bezeichnet wird. Der Marquardt-Algorithmus vereinigt die wesentlichen Vorteile der Gradientenmethode und des Linearisierungsverfahrens und zeichnet sich deshalb auch bei ungünstig gewählten Anfangswerten der Parameter durch ein schnelles und genaues Konvergenzverhalten aus.

In Abbildung 4 ist das Prinzip des Marquardt-Algorithmus als Flussdiagramm dargestellt. Nach der Eingabe der gemessenen Werte y_i und eines geschätzten Startparametersatzes $a_1 \dots a_n$ werden zuerst auf Grund des erwarteten funktionellen Zusammenhangs $y_i(x_i) = f(a_k)$, (z.B. Gl. (35)) nach (43) das zugehörige χ^2 und nach (49) und (50) die Elemente der Matrix α und des Vektors β berechnet. Die benötigten Ableitungen der

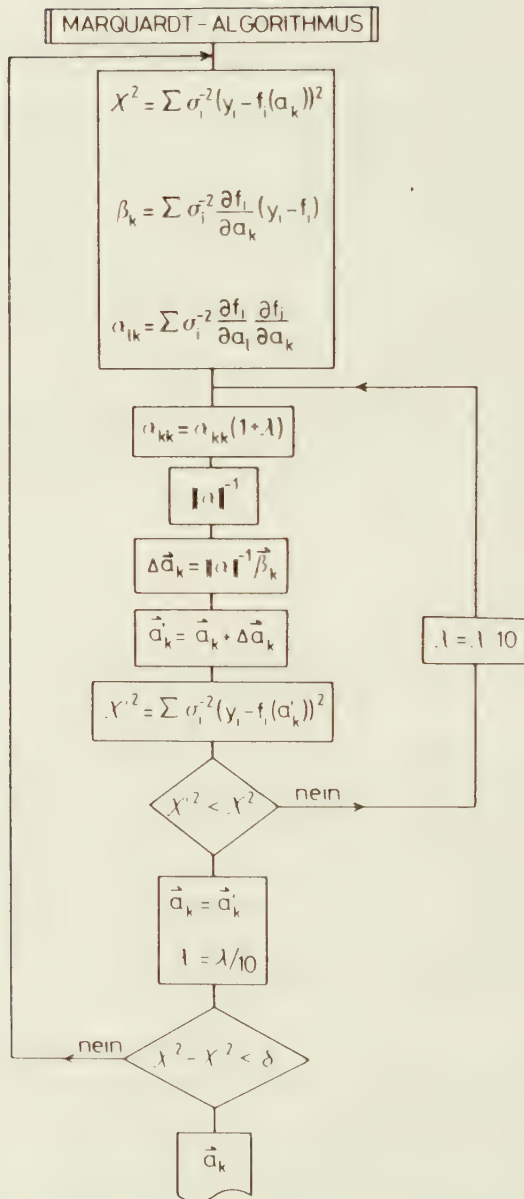


Abb. 4: Flussdiagramm des Marquardt-Algorithmus.

Funktion nach den Parametern a_j können entweder analytisch hergeleitet und berechnet oder nach der Formel

$$\frac{\partial y_0}{\partial a_j} \approx \frac{y_0(a_j + \Delta a_j) - y_0(a_j - \Delta a_j)}{2\Delta a_j} \quad (53)$$

angenähert werden ($\Delta a_j \approx \frac{a_j}{1000}$). In Abweichung von der Linearisierungsmethode werden nun die Diagonalelemente der Krümmungsmatrix α mit einem Faktor $1 + \lambda$ multipliziert, wobei $\lambda > 0$ ist und einen typischen Anfangswert von 10^{-3} [53] hat. Die so modifizierte Matrix wird invertiert, und nach (52) wird ein neuer Parametersatz berechnet. Mit diesen Parametern wird ein neues χ^2 berechnet und mit dem ursprünglichen Wert χ^2 verglichen. Falls $\chi'^2 > \chi^2$ wird der Parameter λ mit 10 multipliziert, d.h. die Diagonalelemente von α werden noch stärker vergrößert. Dies wird solange fortgesetzt, bis $\chi'^2 < \chi^2$ wird, d.h. bis ein optimalerer Parametersatz a'_k gefunden wurde.

Ist die Differenz $\chi'^2 - \chi^2$ kleiner als eine vorgegebene Genauigkeitsgrenze δ , so endet das Programm mit dem Ausdrucken der optimalen Parameter. Ist jedoch $\chi'^2 - \chi^2 > \delta$ und $\chi'^2 > \chi^2$, so beginnt das Verfahren wieder von vorn, wobei nun die neuen Parameter a'_k als Startparameter verwendet werden und λ durch 10 dividiert wird.

Man sieht leicht, dass für $\lambda \ll 1$, d.h. praktisch keine Modifikation der Krümmungsmatrix, der Marquardt-Algorithmus exakt in das Linearisierungsverfahren übergeht. Solange χ^2 abnimmt, wird dieses Verfahren beibehalten. Sobald jedoch mit der Linearisierungsmethode χ^2 zunimmt, wird durch schrittweise Vergrößerung von λ die Konvergenz erzwungen. Dies funktioniert aus dem folgenden Grund:

Für $\lambda \gg 1$ wird α näherungsweise diagonal und Gleichung (52) geht über in

$$\delta a_k = \frac{1}{(1 + \lambda) \alpha_{kk}} \cdot \beta_k \quad (54)$$

Eine Anpassung nach der reinen Gradientenmethode [53] würde bei vorgegebener Schrittweite Δs eine Änderung der Parameter von

$$(\delta a_k)_G = - \frac{\Delta s}{|\nabla \chi^2|} \frac{\partial \chi^2}{\partial a_k} \quad (55)$$

ergeben, wobei $|\nabla \chi^2|$ der Betrag des Gradienten von χ^2 ist. Mit den Beziehungen (49) und (54) lässt sich (55) umschreiben zu

$$(a_k)_G = \frac{2\Delta s}{|\nabla \chi^2|} \cdot \beta_k \quad (56)$$

Der Vergleich von (45) und (46) zeigt sofort, dass bei Gleichheit aller α_{kk} der Marquardt-Algorithmus für $\lambda \gg 1$ vollständig in die Gradientenmethode übergeht, wobei die Schrittweite

$$s = \frac{|\nabla \chi^2|}{2(1 + \lambda) \cdot \alpha_{kk}} \quad (57)$$

mit steigendem λ (d.h. mit zunehmenden Konvergenzschwierigkeiten) verringert wird. Da jedoch die Diagonalelemente von α im allgemeinen verschieden sind, folgt der Marquardt-Algorithmus für $\lambda \gg 1$ nur näherungsweise dem Gradienten und wählt für Parameter, von denen die Anpassfunktion stark abhängt ($\alpha_{kk} = \text{gross}$) eine kleine Schrittweite, für Parameter jedoch, deren Wert die Funktion wenig beeinflussen ($\alpha_{kk} = \text{klein}$), eine grosse Schrittweite.

Zur Verdeutlichung des Verfahrens ist der Verlauf des Marquardt-Algorithmus in Abbildung 5 am gleichen Kurven-Beispiel wie in Abbildung 3 dargestellt. Vom gleichen Startpunkt aus ($\tau_2 = 9 \text{ ms}$, $[R \cdot]_0 = 6$ willkürliche Einheiten) beginnt der Algorithmus mit dem Wert $\lambda = 10^{-3}$ (unterbrochene Linie zum Punkt '-3'), findet jedoch zunächst keine Erniedrigung von χ^2 . Dieser erste Schritt entspricht fast genau der 1. Itera-

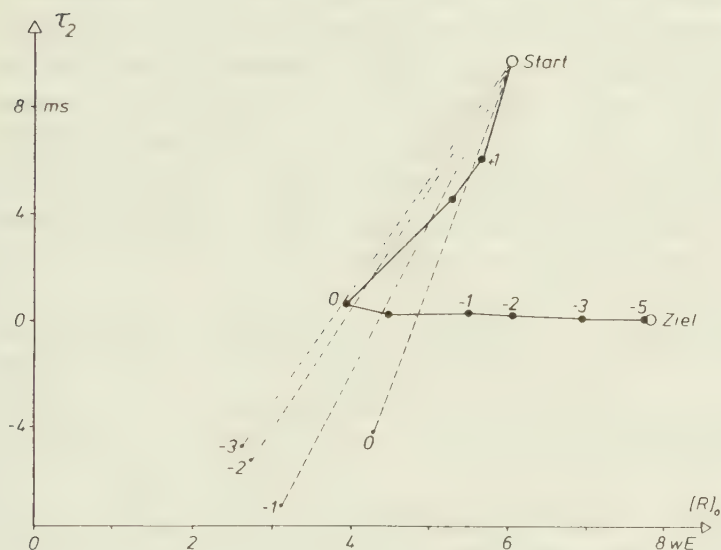


Abb. 5: Analyse einer 2.Ordnungs-Zerfallskurve des t-Butylradikals in Methylcyclopentan nach der Methode von Marquardt (Zahlen-Zehnerpotenzen von λ).

- Iterationen, die zur Erniedrigung von χ^2 führen
 ----- Iterationen, die nicht zur Erniedrigung von χ^2 führen

tion des Linearisierungsverfahrens (vgl. Abbildung 3, Kurve a). Die anschließende schrittweise Erhöhung von λ auf 10^{-2} , 10^{-1} und 1 (unterbrochene Linien zu den Punkten '-2', '-1', bzw. '0') führen ebenfalls noch zu keiner Abnahme von χ^2 . Erst mit $\lambda = 10$ wird dies erreicht (ausgezogene Linie zum Punkt '+1') und ergibt sehr ähnliche Parameter τ_2 und $[R\cdot]_0$, wie sie durch die 1. Iteration der Gradientenmethode (vgl. Abbildung 3, Kurve b) erhalten wurden. Anschließend wird λ schrittweise um jeweils einen Faktor 10 wieder verkleinert. Unter fortwährender Abnahme von χ^2 wird schliesslich nach nur 8 Iterationen,

mit einem Schlusswert von $\lambda = 10^{-5}$ der optimale Parametersatz erreicht. Der Vorteil des Marquardt-Algorithmus liegt offensichtlich darin, dass, verglichen mit anderen Methoden, für den ganzen Fit nur sehr wenige Iterationen notwendig sind und das Verfahren auch dann konvergiert, wenn die Anfangsparameter (wie im Beispiel Abbildung 5) ungünstig gewählt wurden. Zudem wird der Parameterraum durch die Variation von λ bereits wirkungsvoll 'abgetastet', ohne dass die Matrizen α und β jedesmal neu berechnet werden müssen, sondern nur nachdem jeweils ein günstigerer Parametersatz gefunden wurde.

Alle Programme zur Datenauswertung (Least-Squares-Anpassungen, graphische Darstellungen, etc.) wurden in Fortran IV geschrieben und auf einem IBM Grossrechner 3033 im Dialogbetrieb (Time Sharing Option Foreground) ausgeführt.

Graphische Darstellungen experimenteller und berechneter Kurven erfolgten off-line auf einem Calcomp-563-Trommelplotter oder on-line auf einem elektrostatischen Versatec-07-Plotter.

4.5. Mikrowellenverstärker (MWV)

4.5.1. Wirkungsweise

Eine wesentliche Steigerung der Empfindlichkeit des ESR-Spektrometers, die die Messungen von Kapitel 5 und 6 zum Teil überhaupt erst möglich machte, konnte durch die Verwendung eines Mikrowellenverstärkers (NARDA GaAs-FET Amplifier N 6244S-65) erreicht werden [54]. Der Verstärker wurde in Strip-Line-Ausführung unmittelbar vor der Einkopplung des Referenz-Arms in den Signal-Arm in die Mikrowellenbrücke eingebaut. Bevor die erreichten Signal/Rausch-Verbesserungen diskutiert werden, soll im folgenden hier kurz auf die theoretischen Grundlagen der Verbesserung eingegangen werden.

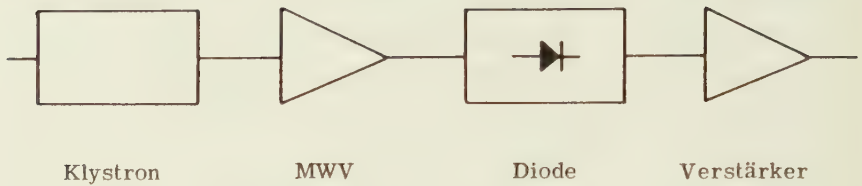
Misst man die Rauschamplitude eines ESR-Spektrometers als Funktion der Mikrowellenleistung, so stellt man fest, dass das Rauschen über einen grossen Leistungsbereich des Klystrons (bis ~ 100 mW) konstant bleibt und erst bei extrem hohen Leistungen (~ 200 mW) um einen Faktor von ca. 2 ansteigt. Dies bedeutet, dass bis ca. 100 mW die Mikrowellendiode das rauschbestimmende Element ist und das Rauschen des Klystrons erst bei einer Leistung von etwa 200 mW von gleicher Grössenordnung ist. Für Messungen bei kleinen Mikrowellenleistungen ist es aus diesem Grunde sinnvoller, das Mikrowellensignal vor der Empfängerdiode zu verstärken und nicht, wie das in den kommerziellen ESR-Spektrometern meist der Fall ist, erst nach der Gleichrichtung an der Mikrowellendiode.

Zur quantitativen Abschätzung der S/N-Verbesserung kann die Friessche Formel [55] verwendet werden,

$$F_{\text{tot}} = F_Q + \frac{\sum_i (F_i - 1)}{\prod_{j < i} G_j} \quad (58)$$

die besagt, wie sich die gesamte Rauschzahl F_{tot} einer Verstärkerkette aus der Rauschzahl der Quelle F_Q und den Rauschzahlen der aufeinanderfolgenden Komponenten F_i mit den Verstärkungsfaktoren G_i , zusammensetzt.

Im vorliegenden Fall besteht die elektronische Schaltung aus dem Klystron (Quelle), dem Mikrowellenverstärker (MWV) der Mikrowellendiode (D) und der nachgeschalteten Verstärkerelektronik (Amp):



Für den Mikrowellenverstärker ist nach Angaben des Herstellers $F_{\text{MWV}} = 2.2$ (3.5 dB) und $G_{\text{MWV}} = 63$ (18 dB), für die Diode ist $F_D = 4$ und $G_D = 0.25$ (Signalverlust durch Einweggleichrichtung) und für die Verstärkerelektronik ist $F_{\text{Amp}} \approx 4$ und $G_{\text{Amp}} \approx 100$. Für das Klystron wird auf Grund der Leistungsabhängigkeit des gesamtrauschens des Spektrometers angenommen, bei 200 mW sei die Rauschzahl gleich gross wie die von Diode und Verstärkerelektronik zusammen. Das ergibt einen Wert von $F_K \approx 15$ bei 200 mW und einen entsprechenden Bruchteil davon bei geringerer Leistung, sowie $G_K = 1$. Damit wird die Friessche Formel für die Anordnung ohne Mikrowellenverstärker

$$F_o = F_K + \frac{F_D - 1}{G_K} + \frac{F_{\text{Amp}} - 1}{G_K \cdot G_D} \quad (59)$$

und mit Mikrowellenverstärker

$$F_{\text{MWV}} = F_K + \frac{F_{\text{MWV}} - 1}{G_K} + \frac{F_D - 1}{G_K \cdot G_{\text{MWV}}} + \frac{F_{\text{Amp}} - 1}{G_K \cdot G_{\text{MWV}} \cdot G_D} \quad (60)$$

4.5.2. Resultate

Zur experimentellen Ueberprüfung dieser Berechnungen wurde das Signal/Rausch-Verhältnis der Strong-Pitch-Probe als Funktion der Mikro-

wellenleistung mit, bzw. ohne Mikrowellenverstärker gemessen. Die in der Friesschen Formel verwendete Rauschzahl bezieht sich auf die Signalleistung, während sich das Signal/Rausch-Verhältnis auf die Signalamplituden bezieht, so dass die Beziehung gilt

$$F \sim \left(\frac{\text{Signal}}{\text{Rausch}} \right)^2 \quad (61)$$

Die Messresultat sind in Abbildung 6 dargestellt und in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

p [mW]	$F_o/F_{MWV}^{1/2}$ theoretisch	$(S/N)_o$	$(S/N)_{MWV}$	$F_o/F_{MWV}^{1/2}$ experimentell
0.01	3.21	2.36	6.0	2.54
0.05	3.21	5.6	14.9	2.64
0.1	3.21	9.4	22.3	2.37
0.2	3.20	12.5	30	2.39
0.5	3.18	22.4	51.7	2.31
1	3.14	31.8	74.6	2.34
2	3.08	45.2	98.7	2.18
5	2.90	72	148	1.06
10	2.68	96.8	192	1.98
20	2.36	128	164	1.28
50	1.89	162	114	0.7
100	1.59	122	62	0.5
150	1.43	119	58	0.5
200	1.35	108	39	0.36

Tabelle 4.1 Empfindlichkeitsverbesserung des ESR-Spektrometers mit Hilfe eines Mikrowellenverstärkers (MWV)

- F_o = Rauschzahl des Spektrometers ohne MWV
 F_{MWV} = Rauschzahl des Spektrometers mit MWV
 $(S/N)_o$ = Signal/Rausch-Verhältnis ohne MWV
 $(S/N)_{MWV}$ = Signal/Rausch-Verhältnis mit MWV

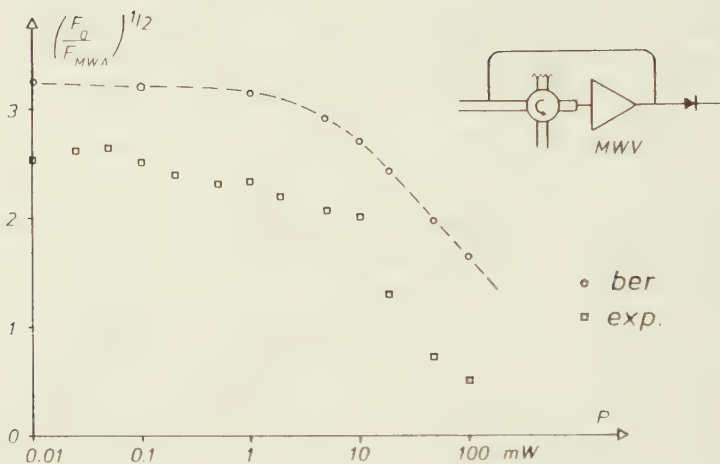


Abb. 6: Empfindlichkeitsverbesserung des ESR-Spektrometers mit Hilfe eines Mikrowellenverstärkers (MWV) als Funktion der Mikrowellenleistung P .

F_0 = Rauschzahl des Spektrometers ohne MWV

F_{MWV} = Rauschzahl des Spektrometers mit MWV

Einsetzen der entsprechenden Werte in (59) und (60) ergibt für Mikrowellenleistungen bis 5 mW eine theoretische Empfindlichkeitsverbesserung von ~ 3 . Bei 10 mW beträgt die Verbesserung noch 2.68, nimmt dann aber kontinuierlich ab und erreicht wie erwartet den Wert 1 für 200 mW. Qualitativ stimmen der gemessene und der berechnete Verlauf gut überein. Allerdings ist die Empfindlichkeitssteigerung experimentell etwas geringer (~ 2.5), nimmt für Leistungen > 10 mW schneller ab und fällt für Leistungen $> \sim 20$ mW unter eins, d.h. die Empfindlichkeit wird geringer als beim unmodifizierten Spektrometer. Diese Abweichungen lassen sich durch die Näherungen in der Berechnung (Rauschzahlen, Verstärkungen, Vernachlässigung des Referenzarms, etc.) erklären. Dass $F_0/F_{MWA} < 1$ wird, ist vermutlich auf eine schlechte An-

passung des AFC-Regelkreises zurückzuführen, da das Regelsignal des AFC durch den Mikrowellenverstärker ebenfalls verstärkt wird, was zu gewissen Störungen führen kann.

Trotz dieser Einschränkung erweist sich der Einbau eines Mikrowellenverstärkers als sehr vorteilhaft, da die meisten ESR-Messungen an Alkylradikalen ohnehin in einem Bereich der Mikrowellenleistung durchgeführt werden, in dem die Vorteile des Verstärkers voll zur Geltung kommen ($P \leq 1 \text{ mW}$). Die Beurteilung der einzelnen Terme von Gleichung (60) zeigt auch, dass die totale Rauschzahl praktisch nur durch das Rauschen des Klystrons und des Mikrowellenverstärkers dominiert wird und ein Verstärker mit grösserer Verstärkung nur noch einen unwesentlich grösseren Gewinn bringen würde. Für $G_{\text{MWV}} = \infty$ wird zum Beispiel $(F_o/F_{\text{MWV}})^{1/2} = 3.42$.

4.6. Chemikalien

Di-t-Butylketon wurde in der reinsten verfügbaren Qualität bezogen (Fluka AG, Buchs) und ergab bei gaschromatographischer Prüfung eine Reinheit $> 98.5\%$. Methylcyclopentan (Fluka, purum) wurde nach [56] mehrmals mit rauchender H_2SO_4 (10%), mit konzentrierter H_2SO_4 , mit H_2O und mit Na_2CO_3 -Lösung geschüttelt, um Olefine und Aromaten zu entfernen, und anschliessend über eine 30 cm Vigreux-Kolonne destilliert. Die Kontrolle des UV-Spektrums ergab bei 220 nm eine Transmission von 65% ($d = 1 \text{ cm}$). Chloroform (Fluka, für die IR-Spektroskopie) war mit 0.5% Aethanol stabilisiert und wurde jeweils kurz vor Gebrauch frisch destilliert. Toluole und substituierte Toluole (Fluka, EGA, Merck) wurden in der reinsten Qualität bezogen, säulenchromatographisch gereinigt (Alumina Woelm B/Kieselgel 60 Merck 1:1 [57]) und anschliessend über eine Spaltrohrkolonne (HMS 500, Fischer) von 500 mm Länge und einer Trennleistung von ~ 100 theoretischen Böden destilliert [58].

Gaschromatographisch ergab sich eine Reinheit $> 99.8\%$. (Vgl. auch Kapitel 6).

Die für die ESR-Messungen eingesetzten Lösungen wurden durch Spülen mit Helium (30 Minuten) weitgehend von gelöstem Sauerstoff befreit.

5. DIE REAKTION VON t-BUTYL RADIKALEN MIT CHLOROFORM

5.1. Problemstellung

Zur Ueberprüfung der in Kapitel 3 und 4 hergeleiteten Methode zur Messung der Geschwindigkeitskonstanten von Radikal-Molekül-Reaktionen mit Hilfe der zeitaufgelösten ESR-Spektroskopie wurde als Modellreaktion die Photolyse von Di-t-Butylketon in Gegenwart von Chloroform gewählt. Diese Wahl erfolgte aus verschiedenen Gründen. Einerseits sind die Photolyse und die daran folgenden Reaktionen für das Di-t-Butylketon aus einer grossen Zahl von experimentellen Untersuchungen [27,44,59,60] vor allem auch mit zeitaufgelöster ESR-Spektroskopie [7-9,61-63] sehr gut bekannt. Andererseits liegt die Geschwindigkeit der Reaktion des t-Butylradikals mit Chloroform in einem Bereich, der mit der beschriebenen Methode gut zugänglich ist. Zudem wird die Photochemie des Ketons durch das Substrat Chloroform kaum beeinflusst, und schliesslich zeigen sich bei der Abstraktion des t-Butylradikals an Chloroform interessante polare Effekte.

5.2. Reaktionsmechanismus

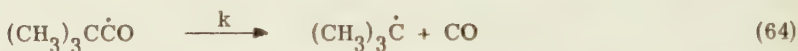
5.2.1. ESR-Spektren

Zur Erzeugung von t-Butylradikalen wurde die in einer grossen Zahl von verschiedenen Lösungsmitteln bekannte Photolyse von Di-t-Butylketon gewählt [7,8,27,59,62,63]. Die Anregung des Ketons in der $n\pi^*$ -Bande bei $\lambda_{\max} = 295 \text{ nm}$ und $\epsilon_{295} = 21 \text{ l Mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ führt mit einer Quantenausbeute von 0.71 [59] über α -Spaltung vorwiegend aus dem Triplett-Zustand zu einem Triplett-Radikalpaar eines t-Butyl- und eines Pivaloylradikals. In niederviskosen Lösungen findet die Cage-Rückreak-

tion zum Keton oder die Cage-Disproportionierung nur zu einem sehr geringen Anteil von $\sim 2\%$ [63,64] statt, und es werden vorwiegend freie t-Butyl- und Pivaloyl-Radikale gebildet.



Bei Temperaturen $T > 0^\circ$ decarboxylieren die Pivaloylradikale sehr viel schneller als sie mit sich selbst oder mit t-Butylradikalen terminieren. Dabei werden ein zweites t-Butylradikal und CO gebildet.



Die Geschwindigkeit der Decarboxylierung ist nach [7] gegeben durch

$$\log k/\text{s}^{-1} = 11.9 - \frac{9.3}{2.303 RT} \quad (65)$$

woraus sich bei $T = 0^\circ$ eine 1.Ordnungslebensdauer $\tau_1 = \frac{1}{k}$, d.h. $\tau_1 = 38 \mu\text{s}$ bzw. $\tau_1 = 2.6 \mu\text{s}$ bei $T = 50^\circ$ ergibt. Diese Zerfallszeiten können bei zeitaufgelöster ESR-Messung gegenüber Halbschattenfehler und Zeitkonstante des 100 kHz-Verstärkers ($\sim 120 \mu\text{s}$) vernachlässigt werden, so dass für $T > 0^\circ$ die Photolyse von Di-t-Butylketon eine sehr saubere und effiziente Quelle für t-Butylradikale darstellt. ESR-spektroskopisch lässt sich bei der Photolyse einer Lösung von 2 Vol-% Di-t-Butylketon in gereinigtem Methylcyclopentan bei $T = 20^\circ$ einzig das Spektrum des t-Butylradikals beobachten.

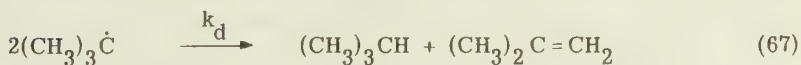
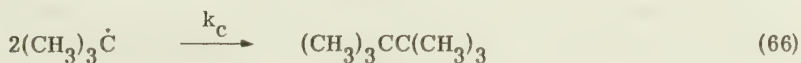
Abbildung 7 zeigt die Hochfeldseite dieses Spektrums mit 5 der insgesamt 10 Liniengruppen. Das Spektrum ist mit einer Mikrowellenleistung im linearen Bereich der Sättigungskurve (0.5 mW) und ohne Uebermodulation (Amplitude der 100 kHz-Modulation = 63 mG) aufgenommen worden.



Abb. 7: ESR-Spektrum des t-Butylradikals während der Photolyse von Di-t-Butylketon in Methylcyclopentan (Hochfeldseite).

Das durch die 9 äquivalenten β -Protonen verursachte Dezett von Linien ist durch Effekte 2. Ordnung weiter aufgespalten, was im Spektrum in Abbildung 7 ebenfalls vollständig aufgelöst dargestellt ist. Das gesamte Spektrum zeigt nur eine geringe Ueberhöhung der Intensitäten auf der Hochfeldseite durch Polarisierungseffekte (Multipletteffekt) [65]. Hinweise auf die Anwesenheit weiterer Radikale, die zum Beispiel durch Abstraktion vom Lösungsmittel entstehen, sind nicht vorhanden.

Bei $T > 0^\circ$ werden durch Produktanalyse mit Hilfe von Gaschromatographie [63] und Kernresonanzspektroskopie [64] über 95% der t-Butylradikale in Produkten wiedergefunden, die durch die folgenden Terminationsreaktionen zu den Produkten Hexamethyläthan, Isobutan und Isobuten beschrieben werden.

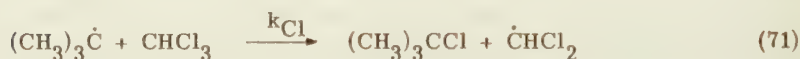
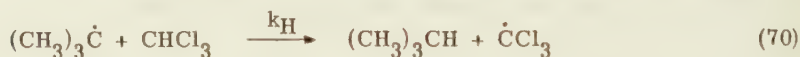


Infolge der schnellen Decarbonylierung spielen die Terminationsreaktionen des Pivaloylradikals zu 2,2,5,5,-Tetramethylhexan-3,4-dion, Pivalaldehyd und Isobuten



quantitativ nur eine unbedeutende Rolle, und NMR-spektroskopisch sind diese Produkte nicht nachweisbar.

In Alkan-Lösungen, die neben Di-t-Butylketon noch Chloroform enthalten, werden neben den Reaktionen (62) bis (69) Chlor- und Wasserstoffabstraktion des t-Butylradikals von Chloroform erwartet, wobei Isobutan und ein CCl_3 -Radikal, bzw. t-Butylchlorid und ein CHCl_2 -Radikal entstehen



Diese Reaktionen werden einerseits durch Arbeiten von Mc Lauchlan [66] bestätigt, anderseits findet man durch stationäre ESR-Spektroskopie von Di-t-Butylketon in reinem Chloroform bei $T = 20^\circ$ das in Abbildung 8 b dargestellte Spektrum. Es zeigt, wie nach (70) und (71) erwartet, eine Ueberlagerung der Spektren von $\dot{\text{C}}\text{Cl}_3$ und $\dot{\text{C}}\text{HCl}_2$. Die ESR-Uebergänge des t-Butylradikals sind bei den notwendigen Spektrometer-Einstellungen (Mikrowellenleistung = 150 mW, Modulationsamplitude = 4 Gauss) vollständig gesättigt und im Spektrum nicht erkennbar. Da das Element Chlor in den Isotopen ^{35}Cl und ^{37}Cl im Verhältnis 74.4:24.6 vorkommt, werden eine ganze Anzahl chlorhaltiger Radikale mit verschiedenen Chlorisotopen gebildet ($\text{C}^{35}\text{Cl}_x\text{ }^{37}\text{Cl}_y$, $\text{CH}^{35}\text{Cl}_x\text{ }^{37}\text{Cl}_y$), die sich in den ESR-Aufspaltungsparametern und den g-Faktoren leicht unterscheiden. Dadurch werden die Verhältnisse im ESR-Spektrum (Abbildung 8 b) unübersichtlich und lassen eine quantitative Interpretation nicht zu [67,68]. Bei der Photolyse einer Lösung von 20 Vol-% Di-t-Butylperoxid in Chloroform werden jedoch durch H- bzw. Cl-Abstraktion die gleichen Radi-

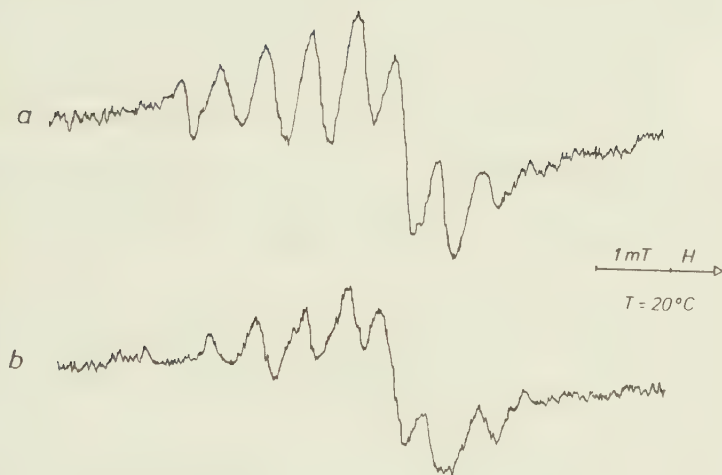


Abb. 8: ESR-Spektren freier Radikale während der Photolyse von
a) Di-t-Butylperoxid in Chloroform
b) Di-t-Butylketon in Chloroform

kale $\dot{\text{C}}\text{Cl}_3$ und $\dot{\text{C}}\text{HCl}_2$ gebildet, und das in Abbildung 8a dargestellte Spektrum kann beobachtet werden. Die weitgehende Identität der Spektren 8a und 8b ist ein starker Hinweis für die Richtigkeit der Annahme, dass t-Butylradikal mit Chloroform tatsächlich ausschliesslich nach (70) und (71) reagieren.

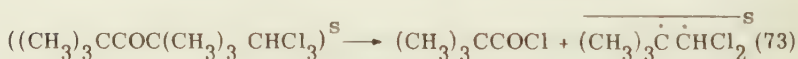
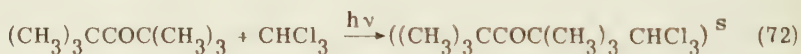
5.2.2. Chemisch induzierte dynamische Kernpolarisation (CIDNP)

5.2.2.1. Grundlagen

Für die Photolyse von Diisopropylketon in reinem Tetrachlorkohlenstoff haben Kaptein und Mitarbeiter α -Spaltung aus dem angeregten Singlett-

Zustand postuliert [69] und als Erklärung die intermediäre Existenz eines Diisopropylketon/ CCl_4 Singlett-Exiplexes angenommen. Aus CIDNP-Untersuchungen bei der Photolyse von Di-*t*-Butylketon in verschiedenen konzentrierten Lösungen von CCl_4 bzw. CCl_3Br hat Blank analog dazu [60] eine Beeinflussung des Zerfallsmechanismus des Ketons durch CCl_4 und CCl_3Br beobachtet: Mit zunehmender Konzentration der halogenierten Substrate gewinnt eine Reaktion des angeregten Singlett-Zustands an Bedeutung und führt zur Bildung von Pivaloylchlorid bzw. Pivaloylbromid und einem Singlett-Radikalpaar von *t*-Butyl- und CCl_3 -Radikalen.

Für die Photolyse von Ketonen in Chloroform ist über analoge Reaktionen nie berichtet worden, aber sie können nicht zum vornherein ausgeschlossen werden:



Damit jedoch eine Analyse kinetischer Kurven nach der lediglich auf den Reaktionskanälen (62) bis (71) beruhenden Gleichung (35) vorgenommen werden kann, müssen zusätzliche Reaktionskanäle, wie zum Beispiel die erwähnte Singlettreaktion (73) ausgeschlossen werden können. Aus diesem Grund wurde der Reaktionsmechanismus mit Hilfe der chemisch induzierten dynamischen Kernpolarisation (CIDNP) untersucht.

Die kernspinselektive Produktbildung während Reaktionen vieler freier Radikale in Lösung führt zu einer Nichtgleichgewichtsbesetzung der Kernspinniveaus und damit zum Auftreten von Emissions- oder überhöhten Absorptionslinien im Kernresonanzspektrum der Produkte. Quantitativ wie auch qualitativ lässt sich der CIDNP-Effekt am besten durch das Radikalpaarmodell [70,71] erklären, das auf den folgenden Grundlagen beruht.

Nach der elektronischen Anregung eines Reaktanden in den angeregten Singlett-Zustand, bzw. nach Intersystemcrossing in den angeregten Triplet-Zustand, entstehen unter Erhaltung des Spinzustands geminate Singlett- oder Triplet-Radikalpaare. Diese können durch Kombination oder durch Disproportionierung zu diamagnetischen Produkten reagieren (Cage-Produkte) oder zu freien Radikalen auseinanderdiffundieren und durch Abfangreaktionen mit einem in der Lösung vorhandenen Substrat oder mit dem Lösungsmittel reagieren. Bei der Bildung von Paarprodukten gilt ebenfalls die Regel der Spinerhaltung, so dass im allgemeinen nur S-Paare reagieren können und T-Paare wieder auseinanderdiffundieren. Die freien Radikale können durch Wiederbegegnung sogenannte F-Paare bilden, die wieder die gleichen Reaktionsmöglichkeiten haben wie S- und T-Paare. Die grundlegende Idee des Radikalpaar-Modells zur Deutung des CIDNP-Effekts ist, dass in starken Magnetfeldern ($H_0 > 1000$ G) die magnetische Wechselwirkung im Radikalpaar zu einer kernspinselektiven Mischung des S- und T_0 -Zustandes führt. Die Frequenz Ω dieser Uebergänge ist gleich der halben Differenz der Larmor-Präzessionsfrequenz der beiden Radikale im Paar, ω_1 bzw. ω_2

$$\Omega = \frac{1}{2} (\omega_1 - \omega_2) = \frac{\mu_B}{2\hbar} (\Delta g H_0 + g_1 \sum a_i M_i - g_2 \sum a_j M_j) \quad (74)$$

Der erste Term mit $\Delta g = g_1 - g_2$ (g_1 bzw. g_2 sind die g-Faktoren der Radikale $R_1^\cdot$ und $R_2^\cdot$) rührt von der unterschiedlichen Spin-Bahn-Kopplung der Elektronen in $R_1^\cdot$ und $R_2^\cdot$ her. Die beiden anderen Terme enthalten die unterschiedlichen ESR-Aufspaltungsparameter beobachteter Kerne in den beiden Radikalen a_i und a_j .

CIDNP-Effekte lassen sich in Nettoeffekte und Multipletteffekte unterteilen. Von einem Nettoeffekt spricht man, wenn die Summe der Intensitäten der NMR-Linien einer Gruppe äquivalenter Kerne entweder grösser (verstärkte Absorption, A) oder kleiner (Emission, E) als für die thermische Gleichgewichtsbesetzung nach Boltzmann ist. Für einen reinen

Multipletteffekt entspricht die Summe der Intensitäten der Boltzmann-Verteilung, die einzelnen Linien zeigen jedoch verstärkte Emission oder Absorption. Netto- und Multipletteffekte kommen häufig als Ueberlagerung vor. Zusammenfassend zeigt Abbildung 9 die für ein AX-Spektrum möglichen CIDNP-Effekte.

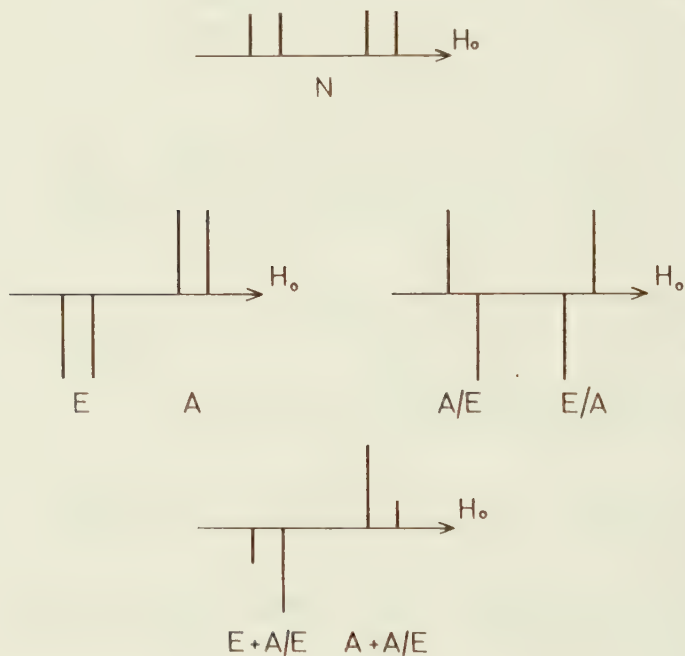


Abb. 9: CIDNP-Nomenklatur für ein AX-Spektrum.

Die Abhängigkeit des Singlett-Triplett-Mischens von der Differenz der g -Faktoren und den Aufspaltungsparametern nach Gleichung (74) ist von Kaptein zu zwei einfachen Regeln zur qualitativen Interpretation von CIDNP-Spektren formuliert worden [72].

Für den Nettoeffekt gilt

$$\Gamma = \mu \cdot \varepsilon \cdot \Delta g \cdot a_i \quad \left\{ \begin{array}{l} > 0 : A \\ < 0 : E \end{array} \right. \quad (75)$$

und für den Multipletteffekt:

$$\Gamma = \mu \cdot \varepsilon \cdot a_i \cdot a_j \cdot J_{ij} \cdot \sigma_{ij} \quad \left\{ \begin{array}{l} > 0 : E/A \\ < 0 : A/E \end{array} \right. \quad (76)$$

wobei die einzelnen Parameter die folgende Bedeutung haben:

$$\mu = \left\{ \begin{array}{ll} +1 & \text{für T-, bzw. F-Paar Bildung} \\ -1 & \text{für S-Paar Bildung} \end{array} \right.$$

$$\varepsilon = \left\{ \begin{array}{ll} +1 & \text{für ein Paarprodukt} \\ -1 & \text{für ein Abfangprodukt} \end{array} \right.$$

$$\sigma_{ij} = \left\{ \begin{array}{ll} +1 & \text{für Kerne i und j aus dem gleichen Radikal} \\ -1 & \text{für Kerne i und j aus verschiedenen Radikalen} \end{array} \right.$$

$$J_{ij} = \text{Vorzeichen der Kopplungskonstanten der Kerne i und j im Produkt P.}$$

$$a_{ij} = \text{Vorzeichen der ESR-Aufspaltungsparameter der Kerne i und j in den Radikalen } R_1 \text{ und } R_2.$$

$$\Delta g = \text{Vorzeichen von } g(R_1) - g(R_2), \text{ wenn ein zu Kernen aus } R_1 \text{ gehörender NMR-Übergang beobachtet wird.}$$

Wenn alle diese Parameter bekannt sind, kann die Art und Phase des CIDNP-Effektes vorausgesagt werden, oder es kann aus dem beobachteten CIDNP-Effekt ein unbekannter Parameter bestimmt werden. Die besondere Stärke der CIDNP in der Aufklärung von Radikal-Reaktionsmechanismen liegt jedoch darin, dass infolge der grossen Verstärkungsfaktoren während Radikalreaktionen NMR-Resonanzen von Produkten beobachtet werden können, die in so kleiner Konzentration vorliegen, dass sie im stationären Produktspektrum nicht nachgewiesen werden können.

5.2.2.2. CIDNP-Ergebnisse

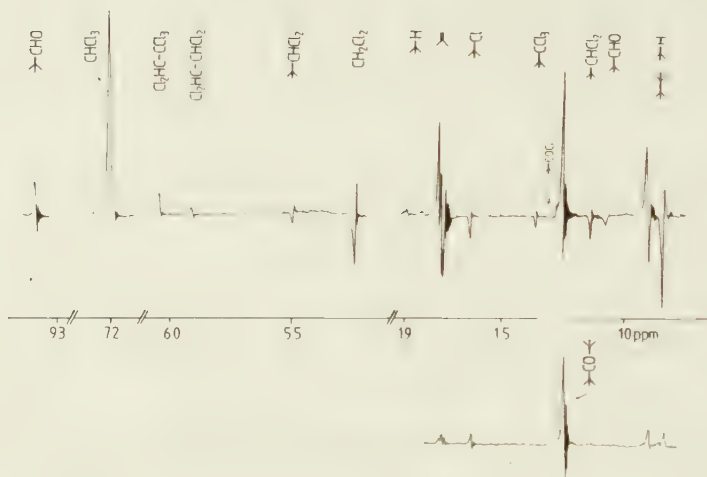


Abb. 10: a) CIDNP-Effekte während der Photolyse von Di-t-Butylketon in Cyclohexan-d-12 und 2 Mol l⁻¹ Chloroform (oben).
b) NMR-Spektrum der Produkte nach der Bestrahlung (unten).

Abbildung 10a zeigt ein Kernresonanz-Spektrum, das während der Photolyse einer Lösung von 2 Vol-% Di-t-Butylketon und 2.25 Mol l⁻¹ Chloroform in Cyclohexan-d-12 bei 30° aufgenommen wurde. Die Messungen wurden auf einem nach [73] modifizierten Kernresonanz-Spektrometer (Varian HA 100) durchgeführt. Die Zuordnung der einzelnen Resonanzen zu den Produkten erfolgte eindeutig durch Zugabe von entsprechenden Referenzsubstanzen und ist ebenfalls in Abbildung 10 eingezeichnet. Mit Hilfe der aus der Literatur bekannten Werte der g-Faktoren der beteiligten Radikale, $g(\cdot\text{CCl}_3) > g(\cdot\text{CHCl}_2) > g(\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_3) > g((\text{CH}_3)_3\text{CCO})$ [74] und den Vorzeichen der Aufspaltungsparameter $a_{\text{H}}(\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_3) > 0$, $a_{\text{H}}(\cdot\text{CHCl}_2) < 0$, [74], lassen sich alle beobachteten Netto- und Multipllett-

effekte mit den Kaptein-Regeln eindeutig erklären. Die experimentell beobachteten CIDNP-Polarisationen sind für eine Reihe von verschiedenen CHCl_3 -Konzentrationen von 0 bis 4.5 Mol l^{-1} in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Die zur Interpretation des CIDNP-Spektrums notwendigen Reaktionen und Paarbildungen sind in Abbildung 11 zusammengestellt.

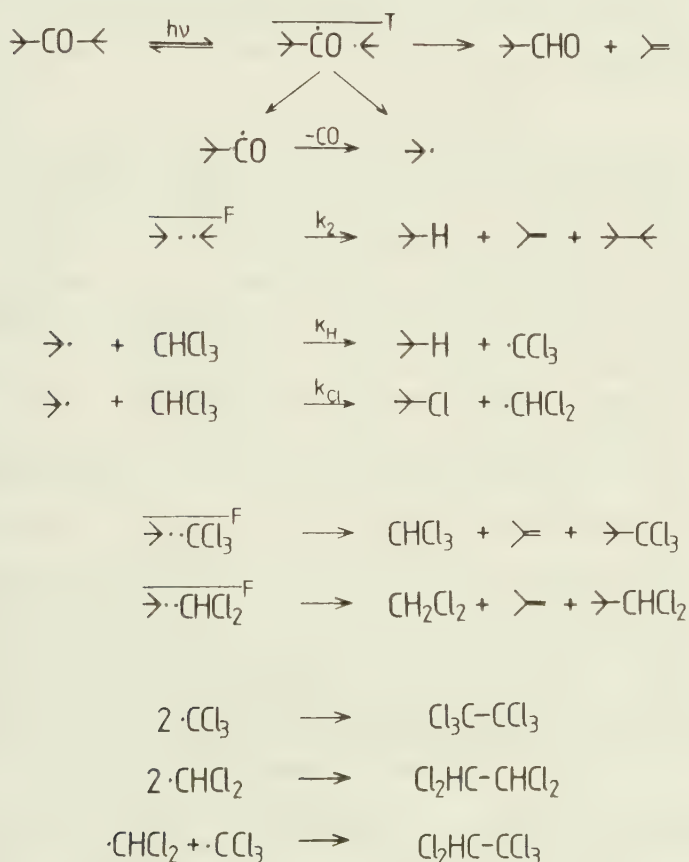


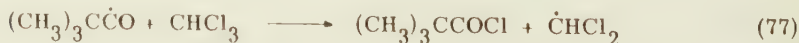
Abb. 11: Reaktionen bei der Photolyse von Di-t-Butylketon in Methylcyclopentan und Chloroform.

Im primären Radikalpaar $(\text{CH}_3)_3\text{C}\dot{\text{C}}\text{O} \overset{\text{T}}{\dot{\text{C}}}(\text{CH}_3)_3$ erfolgt eine Emissions-Polarisation des t-Butylradikals, was zur E-Polarisation der Escape-Produkte $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CCH}_2$ und $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{CH}_3)_3$ führt. Im primären Paar kann jedoch auch eine Disproportionierung zu $(\text{CH}_3)_3\text{CCHO}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{CCH}_2$ erfolgen, wobei die CH_3 -Protonen des Pivalaldehyd in Emission, das Aldehyd-Proton sowie die Isobuten-Protonen in Absorption polarisiert sind. Die beobachtete A-Polarisation von Isobuten beweist, dass die Cage-Disproportionierung gegenüber der Escape-Disproportionierung dominiert.

Enthält die Bestrahlungslösung Chloroform, so werden durch die Abstraktionsreaktionen (70) und (71) freie CCl_3 - und CHCl_2 -Radikale gebildet. Dies führt auch zur Bildung von Radikalpaaren

$(\text{CH}_3)_3\dot{\text{C}}\overset{\text{F}}{\text{CCl}_3}$, $(\text{CH}_3)_3\dot{\text{C}}\overset{\text{F}}{\text{CHCl}_2}$ und $\text{Cl}_3\dot{\text{C}}\overset{\text{F}}{\text{CHCl}_2}$, mit deren Hilfe die Polarisationen sämtlicher Kombinations- und Disproportionierungsprodukte nach den Kaptein-Regeln gedeutet werden können. Dank den grossen Verstärkungsfaktoren können im CIDNP-Spektrum schon bei sehr geringer Chloroform-Konzentration Terminationsprodukte chlorierter Radikale beobachtet werden, die im stationären Spektrum nach der Bestrahlung nicht mehr nachweisbar sind.

Bei keiner Chloroformkonzentration lässt sich im NMR-Spektrum ein Signal von $(\text{CH}_3)_3\text{CCOCl}$ beobachten, was beweist, dass die erwähnte Singlett-Reaktion im System $(\text{CH}_3)_3\dot{\text{C}}/\text{CHCl}_3$ im Unterschied zum System $(\text{CH}_3)_3\dot{\text{C}}/\text{CCl}_4$ und $(\text{CH}_3)_3\dot{\text{C}}/\text{CCl}_3\text{Br}$ nicht auftritt. Ebenfalls kann die Abstraktionsreaktion des Pivaloylradikals



ausgeschlossen werden, was zusätzlich zu [7] die kurze Lebensdauer des Pivaloylradikals bestätigt.

Wie Tabelle 5.1 zeigt, wechselt mit zunehmender Chloroformkonzentration die Phase der CIDNP-Polarisation von $(\text{CH}_3)_2\text{CCH}_2$ von verstärkter

[CHCl₃] [Mol l⁻¹] Produkt					
	0	0.05	1.23	2.25	4.5
$\rightarrow$ CO	A	A	A	A	A
$\rightarrow$ H	E, A/E	E, A/E	E, A/E	E, A/E	A
$\rightarrow$ $\leftarrow$	A, A/E	A, A/E	A, A/E	E, A/E	E, A/E
$\rightarrow$ Cl	-	E	E	E	E
$\rightarrow$	E	E	-	-	-
$\rightarrow$ CHO	E	E	E	E	E
$\rightarrow$ CHO	A	A	A	A	A
$\rightarrow$ COCl	-	-	-	-	-
CHCl ₃	-	-	E	E	E
CH ₂ Cl ₂	-	E	E	E	E
$\rightarrow$ CCl ₃	-	E	E	E	E
CHCl ₂ CCl ₃	-	A	A	A	A
CHCl ₂ CHCl ₂	-	A	A	A	A
$\rightarrow$ CHCl ₂	-	E	E	E	E

Tabelle 5.1 CIDNP-Effekte während der Photolyse von Di-t-Butylketon in Chloroform/Cyclohexan d-12.

Absorption zu Emission und die Phase von (CH₃)₃CH von Emission zu verstärkter Absorption. Dies lässt sich durch die mit steigender Chloroformkonzentration zunehmende Bedeutung der Reaktionen (70) und (71) und damit verbunden, mit der vermehrten Bildung von Radikalpaaren $\xrightarrow{\text{F}}$ (CH₃)₃ $\dot{\text{C}}$ CCl₃ und (CH₃)₃ $\dot{\text{C}}$ CHCl₂, aus denen t-Butylradikale in A-

Polarisation hervorgehen, erklären. In reinem Chloroform dominieren diese F-Paare den CIDNP-Effekt von $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{CCH}_2$. Dies steht im Gegensatz zur Reaktion von t-Butylradikalen mit CCl_4 bzw. CCl_3Br , wo zwei Phaseninversionen beobachtet werden [60], was die Existenz der Singlett-Radikalpaare $(\text{CH}_3)_3\dot{\text{C}}\text{CCl}_3$ beweist. Das Fehlen dieser zweiten Phaseninversion für das System t-Butylradikale/Chloroform ist ein weiterer Hinweis dafür, dass die photochemischen Primärreaktionen des Ketons durch die Anwesenheit von Chloroform in der Lösung nicht beeinflusst werden.

Aus Tabelle 5.1 wird auch ersichtlich, dass bei hoher CHCl_3 -Konzentration die Phase der Polarisation von $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ im Gegensatz zur Polarisation von $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$ nicht von Emission zu Absorption wechselt. Nach dem zu Grunde liegenden Reaktionsschema ist allerdings nicht verständlich, warum $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$ unterschiedliche Polarisationen zeigen können, da beide Produkte aus der gleichen Radikal-Vorstufe $(\text{CH}_3)_3\dot{\text{C}}$ entstehen. Der unerklärte Effekt tritt jedoch erst bei wesentlich höheren Chloroform-Konzentrationen auf, als sie für die kinetischen Messungen verwendet wurden. Ein allfälliger Einfluss auf die kinetischen Messungen wurde deshalb vernachlässigt.

Abbildung 10b zeigt ein NMR-Spektrum aufgenommen nach 10-minütiger Bestrahlung einer Lösung von 2 Vol-% Di-t-Butylketon und 2.25 Mol l^{-1} Chloroform in Cyclohexan-d-12. Die einzigen beobachtbaren Resonanzen können noch vorhandenem, unbestrahltem Keton $(\text{CH}_3)_3\text{CCOC}(\text{CH}_3)_3$, sowie den drei Hauptprodukten $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$, $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{CCH}_2$ zugeordnet werden. Alle anderen Produkte, die im CIDNP-Spektrum identifiziert werden konnten, liegen in so geringer Konzentration vor, dass sie im stationären NMR-Spektrum nicht erkennbar sind.

Durch Integration der NMR-Signale können die relativen Konzentrationen der Produkte bestimmt werden. Da $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$ im wesentlichen durch Disproportionierung in gleicher Konzentration wie $(\text{CH}_3)_2\text{CCH}_2$, sowie zusätzlich durch die Abstraktion des H-Atoms von Chloroform, $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$

jedoch ausschliesslich durch Cl-Abstraktion entsteht, kann aus dem Verhältnis der relativen Produktkonzentrationen das Verhältnis der relativen Geschwindigkeitskonstanten der H- bzw. Cl-Abstraktion folgendermassen bestimmt werden:

$$\frac{k_H}{k_{Cl}} = \frac{[(CH_3)_3CH] - [(CH_3)_2CCH_2]}{[(CH_3)_3CCl]} \quad (78)$$

Bei $T = 30^\circ$ wurde dieses Verhältnis der Konstanten für verschiedene $CHCl_3$ -Konzentrationen bestimmt und in Tabelle 5.2 zusammengestellt.

$[CHCl_3]$ [Mol l ⁻¹]	k_H/k_{Cl}
2.25	1.59
4.5	1.47
6.75	1.47
9.0	1.53
11.0	1.39

Tabelle 5.2 Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten für verschiedene Chloroform-Konzentrationen.

Die sehr gute Konstanz des Verhältnisses unabhängig von der Chloroform-Konzentration mit einem Mittelwert von $k_H/k_{Cl} = 1.5 \pm 0.1$ ist ein weiteres Indiz dafür, dass allfällige unbekannte Nebenreaktionen, die mit grosser Wahrscheinlichkeit von der Chloroformkonzentration abhängig wären, quantitativ keine Rolle spielen.

Für $T = -3^\circ$ wurde k_H/k_{Cl} zu 1.4 ± 0.1 bestimmt. Damit stehen auch diese Werte in guter Uebereinstimmung mit dem Resultat $k_H/k_{Cl} = 1.4$, das Frith und Mc Lauchlan [66] bei 37° mit Hilfe von Pulsphotolyse-ESR und CIDNP erhalten haben.

5.3. Abschätzung der relativen Selbst- terminationskonstanten

Als Folge der Tatsache, dass t-Butylradikale mit Chloroform durch H- und Cl-Abstraktion reagieren und dadurch zwei verschiedene Sekundär-
radikale $\dot{\text{C}}\text{Cl}_3$ und $\dot{\text{C}}\text{HCl}_2$ entstehen, ist das einfache Reaktionsschema
(9) bis (13), das zur Herleitung der kinetischen Auswertegleichungen (35)
und (36) angenommen wurde, nicht mehr erfüllt.

Die parallel ablaufenden Abstraktionsreaktionen können jedoch zu einer
einzigen Reaktion mit der Geschwindigkeitskonstante $k_1 = k_{\text{H}} + k_{\text{Cl}}$ zu-
sammengefasst werden. Sofern die Selbstterminationskonstanten der bei-
den Sekundärradikale gleich sind, können diese für kinetische Ueberle-
gungen wie ein einziges Radikal behandelt werden. Um zu entscheiden,
ob dies zulässig ist, werden im folgenden die Selbstterminationskonstan-
ten der Radikale $(\text{CH}_3)_3\dot{\text{C}}$ und $\dot{\text{C}}\text{Cl}_3$ nach einfachen theoretischen Model-
len abgeschätzt.

Dabei wird angenommen, dass die Terminationen aller beteiligten Radi-
kale diffusionskontrolliert verlaufen, d.h. mit einer Geschwindigkeits-
konstante

$$k_t \sim D \cdot q \quad (79)$$

wobei D der Diffusionskoeffizient des Radikals und q der Reaktionsab-
stand bedeuten [75].

Zur Abschätzung der Diffusionskoeffizienten D existieren eine Reihe von
Verfahren [76,77], von denen sich die Methode von Spornol und Wirtz
[78] als eine der besten bewährt hat.

Spornol und Wirtz haben in der Stokes-Einstein-Gleichung zur Berech-
nung von Diffusionskoeffizienten einen Mikroreibungsfaktor f eingeführt

$$D = \frac{k \cdot T}{6 \pi \cdot r \cdot \eta \cdot f} \quad (80)$$

für den Fall, dass die Bedingung $r_R \gg r_L$ nicht erfüllt ist, wobei r_R und r_L die Radien des gelösten Stoffes (Radikal), bzw. des Lösungsmittels bedeuten. Aus einer grossen Zahl empirischer Korrelationen wurde für f gefunden

$$f = 0.16 + 0.40 \frac{r_R}{r_L} \quad (81)$$

Die Radien r_R und r_L können aus den Molvolumen berechnet werden. Durch Einführen von Temperaturkorrekturen unter Berücksichtigung von Gefrier- und Siedepunkt des Gelösten, bzw. des Lösungsmittels, kann die Uebereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Diffusionskoeffizienten noch verbessert werden. Zur Berechnung von Diffusionskoeffizienten von Radikalen werden diese häufig durch die um ein H-Atom ergänzten Kohlenwasserstoffe ersetzt ($(CH_3)_3\dot{C}$ durch $(CH_3)_3CH$, $\dot{CCl}_3$ durch $CHCl_3$, etc.), in der Annahme, dass sich die Werte von D dadurch nur unwesentlich ändern.

Die Reaktionsradien q lassen sich nach Edward [77] unter der Annahme kugelförmiger Moleküle aus Volumeninkrementen, nach Spornol und Wirtz [78] oder nach Gorell und Dubois [79] aus dem Molvolumen abschätzen. In der Tabelle 5.3 sind die Mittelwerte aus diesen drei Abschätzungen zusammen mit den nach (81) berechneten Mikroreibungsfaktoren, den relativen Diffusionskoeffizienten und den relativen Terminationskonstanten für $T = 20^\circ$ zusammengefasst.

Tabelle 5.3 zeigt, dass die chlorierten Radikale infolge des kleineren Durchmessers etwas schneller diffundieren als $(CH_3)_3\dot{C}$, dass sich aber die Terminationskonstanten um weniger als 40% unterscheiden sollten. Da der Mikroreibungsfaktor f nur wenig von der Temperatur abhängig ist, dürfte dies im ganzen untersuchten Temperaturbereich $0^\circ \leq T \leq 50^\circ$ gültig sein.

	$q[\text{\AA}]$	f	D_{rel}	k_t', rel
$(\text{CH}_3)_3\dot{\text{C}}$	5.6	0.65	1	1
$\dot{\text{C}}\text{Cl}_3$	5.3	0.53	0.76	1.24
$\dot{\text{C}}\text{HCl}_2$	4.9	0.49	0.64	1.36

Tabelle 5.3 Relative Diffusionskoeffizienten und Terminationskonstanten.

Damit sind, zusammen mit den Resultaten der numerischen Integration der kinetischen Gleichungen (Tabelle 3.1), die Auswertgleichungen (35) und (36) gut auf das Reaktionssystem t-Butylradikal/Chloroform anwendbar, sofern $S\cdot$ als Summe der beiden Sekundärradikale $\dot{\text{C}}\text{Cl}_3$ und $\dot{\text{C}}\text{HCl}_2$ reinterpretiert wird und die Abstraktionsreaktion unter Bedingungen pseudo-1.Ordnung durchgeführt werden kann.

5.4. Kinetik

5.4.1. Ueberprüfung des Verfahrens

Wie in Kapitel 2 dargestellt wurde, ist eine Analyse zeitaufgelöster ESR-Zerfallskurven in Anteile 1. und 2.Ordnung durch Least-Squares-Anpassung an das theoretisch erwartete Zeitgesetz (35) bisher noch nie durchgeführt worden. Aus diesem Grund ist ein grosser Teil dieses Kapitels der Ueberprüfung des Verfahrens und der Frage nach der Signifikanz und dem Auflösungsvermögen der Separation nach 1. und 2.Ordnung gewidmet.

Abbildung 12 zeigt einen Ausschnitt aus dem voll aufgelösten ESR-Spektrum des t-Butylradikals bei Bestrahlung einer Lösung von 2 Vol-% Di-t-Butylketon in Methylcyclopentan bei $T=20^0$. Um eine möglichst grosse Signalintensität zu erreichen, wurde das Spektrum übermoduliert (Modu-

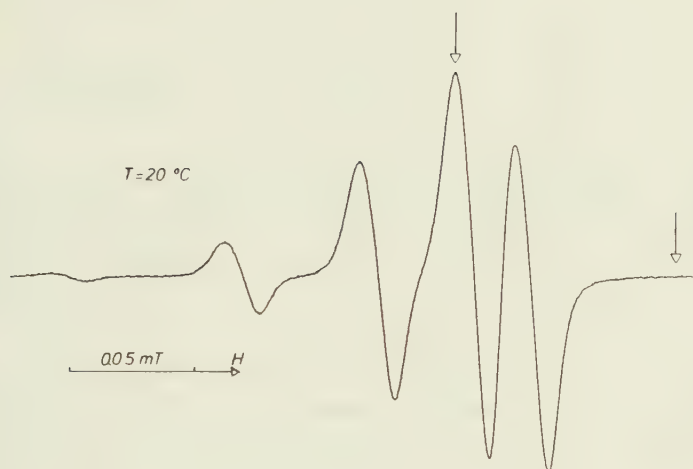


Abb. 12: Ausschnitt aus dem ESR-Spektrum des t-Butylradikals (Gruppe $M = -1/2$).

lationsamplitude = 200 mG), was zu einer leichten Verzerrung der Linien und zu Abweichungen vom theoretischen Intensitätsverhältnis 1:8:27:48:42 führt, auf die Form der Zerfallskurve jedoch keinen Einfluss hat. Alle kinetischen Messungen wurden an der in Abbildung 12 mit ↓ bezeichneten Linie durchgeführt, die zu den Quantenzahlen $K = 3/2$ und $M = -1/2$ gehört. Kontrollmessungen an anderen Linien des Spektrums ergaben innerhalb der experimentellen Streuung identische Resultate. Die off-Resonanz Position, an der jeweils nach periodischer Veränderung des stationären Magnetfeldes die Nulllinie aufgenommen wurde, ist in Abbildung 12 ebenfalls mit ↓ bezeichnet.

In Abbildung 13 ist die kinetische Kurve dargestellt, wie sie bei intermittierender Bestrahlung einer Lösung von 2 Vol-% Di-t-Butylketon in hochreinem Methylcyclopentan bei $T = 30^{\circ}$ beobachtet wurde. Die prak-

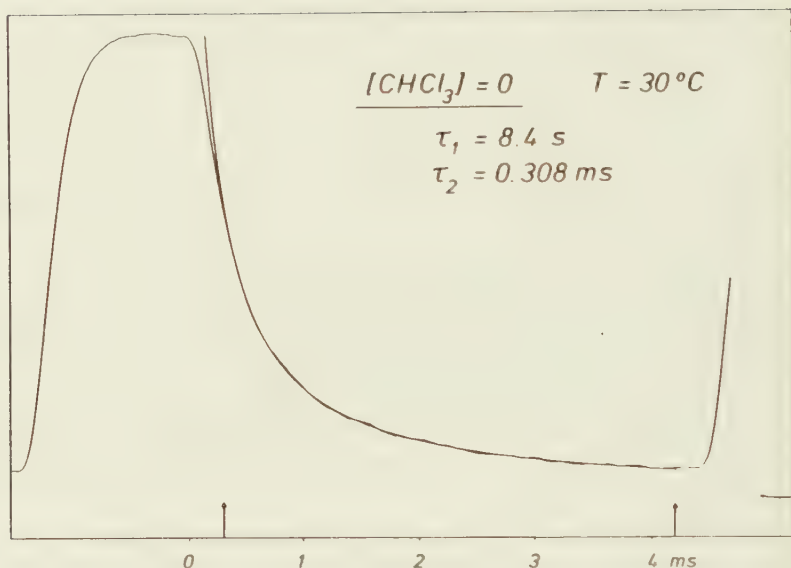


Abb. 13: Zeitabhängigkeit der Konzentration des t-Butylradikals in Methylcyclopentan. Analyse nach Kinetik 2.Ordnung, sowie nach gemischter Kinetik nach Gleichung (35).

tisch rauschfreie Kurve ist das Resultat der Summation von 60 000 einzelnen Zerfällen, bei einer Messzeit von ca. 30 Minuten. Die Kurve beginnt mit dem Anstieg der Konzentration von $(CH_3)_3\dot{C}$ während der Hellperiode ($1/4$) bis zu einem stationären Wert $[R\cdot]_0$. Anschliessend erfolgt der Zerfall der Radikalkonzentration während der Dunkelperiode ($3/4$). Die Lage der Spektrometer-Nulllinie ist am unteren rechten Bildrand eingezeichnet.

In diesem System steht den t-Butylradikalen nur ein Reaktionsweg offen, nämlich die Selbsttermination durch Kombination oder Disproportionierung. Da diese Reaktionen nach 2. Ordnung ablaufen, wird erwartet,

dass der Zerfall in der Dunkelperiode streng einem Zeitgesetz 2. Ordnung

$$[R\cdot] = \frac{[R\cdot]_0}{1 + t/\tau_2} \quad (82)$$

folgt. Eine Least-Squares-Analyse nach diesem Zeitgesetz mit den zwei Parametern τ_2 und $[R\cdot]_0$, ergibt bei vollständiger Uebereinstimmung mit der experimentellen Zerfallskurve eine 2.Ordnungs-Lebensdauer von $\tau_2 = (308 \pm 11) \mu s$.

Die mit den optimierten Parametern $[R\cdot]_0$ und $\tau_2 = 308 \mu s$ nach (82) berechnete Zerfallskurve ist ebenfalls in Abbildung 13 eingezeichnet. Die Pfeile auf der Zeitachse bezeichnen den Bereich der experimentellen Kurve, die zur Least-Squares-Anpassung verwendet wurde. Dazwischen stimmen die beiden Kurven innerhalb des Rauschens vollständig überein. Abweichungen ergeben sich lediglich zu Beginn der Dunkelperiode. Hier ist die Zerfallskurve durch die Filterzeitkonstante des 100 kHz-Verstärkers, die mit $\tau_F = 120 \mu s$ von ähnlicher Grössenordnung ist wie τ_2 , leicht verzerrt. Mit zunehmender Zerfallszeit t wird jedoch τ_2 infolge der Abhängigkeit von $[R\cdot]_0$ nach

$$\tau_2 = \frac{1}{2k_2 [R\cdot]_0} \quad (83)$$

immer grösser, so dass sich die Filterung nicht mehr bemerkbar macht. Aus diesem Grund wurden jeweils die ersten 200 bis 300 μs des Zerfalls nicht für den Fit verwendet. Der optimierte Wert von $[R\cdot]_0$ wird nach dieser Methode regelmässig wesentlich grösser als der stationäre Wert $[R\cdot]_0$ zur Zeit $t = 0$ im experimentellen Spektrum. Der Wert $[R\cdot]_0$ aus der Anpassung wird jedoch für die weitere Auswertung nicht mehr benötigt.

Zur Ueberprüfung des Auswerteverfahrens kann die 2.Ordnungs-Zerfallskurve auch durch eine 3-Parameter Anpassung berechnet werden, indem zusätzlich zu τ_2 und $[R\cdot]_0$ die Lage der Spektrometer-Nulllinie als Parameter variiert wird. Innerhalb einer Streuung von wenigen Prozenten wird dabei jeweils der 2-Parameter-Wert von τ_2 reproduziert und damit die Korrektheit des Aufnahmeverfahrens der Nulllinie bestätigt. Allerdings ist die Analyse sehr empfindlich von der Lage der Nulllinie abhängig, und schon geringe Verschiebungen ergeben grosse Aenderungen in τ_2 . Andererseits kann die gleiche Zerfallskurve Abbildung 13 auch nach dem Zeitgesetz (35) für gemischte Kinetik 1. und 2.Ordnung mit 3 Parametern τ_1 , τ_2 und $[R\cdot]_0$ angepasst werden. Tatsächlich liefert diese Least-Squares-Analyse eine mit dem Ergebnis der Analyse nach (82) identische 2.Ordnungslebensdauer $\tau_2 = (308 \pm 11) \mu\text{s}$ und eine 1.Ordnungslebensdauer $\tau_1 = (8.4 \pm 6.2) \text{ s}$, d.h. dass τ_1 mehr als 2000 Mal grösser ist als τ_2 . Dieser extrem grosse Wert von τ_1 bringt zum Ausdruck, dass praktisch alle t-Butylradikale durch Selbsttermination nach 2.Ordnung abreagieren und Reaktionen mit dem Lösungsmittel oder mit Verunreinigungen (Olefine, etc.), die nach pseudo-1.Ordnung ablaufen müssten und sich in einer Verkürzung von τ_1 manifestieren würden, keine Rolle spielen. Der grosse Relativfehler von τ_1 ($\sim 75\%$) ist ebenfalls ein Hinweis darauf, dass dieser Parameter keine Signifikanz besitzt. Wird der Least-Squares-Fit mit $\tau_1^0 > 8.4 \text{ s}$ gestartet, ändert τ_1 nicht mehr oder nur unkontrolliert, während τ_2 unabhängig von der Wahl der Startparameter ($\tau_2^0 \gg 300 \mu\text{s}$ oder $\tau_2^0 \ll 300 \mu\text{s}$) immer den 'wahren Wert' von $\tau_2 = 308 \mu\text{s}$ erreicht.

Nach früheren zeitaufgelösten ESR-Messungen [7] beträgt die Selbstterminationskonstante von t-Butylradikalen in Methylcyclopentan

$$\log k_2 / M^{-1} s^{-1} = 11.2 - \frac{2.0}{2.303 \cdot RT} \quad (84)$$

was für $T = 30^\circ$ einen Wert von $2k_2 = 10.3 \cdot 10^9 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ergibt.

Dieser Wert ergibt zusammen mit $\tau_2 = 308 \mu\text{s}$ nach (83) eine stationäre Radikalkonzentration von $[\text{R}\cdot]_0 = 3 \cdot 10^{-7} \text{ Mol l}^{-1}$ und mit

$$I = 2k_2 [\text{R}\cdot]_0^2 \quad (85)$$

eine Erzeugungsrate $I \approx 10^{-3} \text{ Mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Dieser Wert ist wesentlich grösser als bei früheren Messungen und bestätigt den höheren Quantenfluss in der ESR-Cavity als Folge der verbesserten optischen Anordnung (Ellipsoidreflektor, etc.).

Zusammen mit einer typischen Verweilzeit der Lösung im Bestrahlungsvolumen von 16.5 s ergibt sich ein Umsatz an Keton von ca. $8 \cdot 10^{-3} \text{ Mol l}^{-1}$, was klein ist verglichen mit der ursprünglich eingesetzten Konzentration von 0.17 Mol l^{-1} und nicht weiter berücksichtigt werden muss.

Für das Folgende ergibt sich hieraus noch ein weiteres wichtiges Resultat: Unter der Annahme, dass alle t-Butylradikale mit Chloroform reagieren, wäre der Umsatz an Chloroform höchstens $1.66 \cdot 10^{-2} \text{ Mol l}^{-1}$. Da jedoch nur Konzentrationen $[\text{CHCl}_3] > 6.2 \cdot 10^{-2} \text{ Mol l}^{-1}$ verwendet werden und in allen Fällen $\tau_1 \gg \tau_2$ gefunden wird, ist auch der Umsatz an Chloroform sehr klein, d.h. die pseudo-1.Ordnungs-Bedingung ist in jedem Fall gut erfüllt.

In Abbildung 14 ist die kinetische Kurve dargestellt, die beim Zerfall von t-Butylradikalen in einer Methylcyclopentan-Lösung mit 2 Vol-% Di-t-Butylketon und 0.124 Mol l^{-1} Chloroform bei $T = 30^\circ$ erhalten wird. Ein Vergleich der Lebensdauern $\tau_1 = (22.6 \pm 0.6) \text{ ms}$ und $\tau_2 = (0.339 \pm 0.006) \text{ ms}$ mit den Werten von Abbildung 13 zeigt, dass τ_1 drastisch abgenommen, τ_2 jedoch leicht zugenommen hat. Dies wird den zusätzlichen Reaktionskanälen (70) und (71) zugeschrieben, die nun dem t-Butylradikal offen stehen. Aus der eingesetzten Chloroformkonzentration $[\text{CHCl}_3] = 0.124 \text{ Mol l}^{-1}$ und aus τ_1 lässt sich nach

$$k_A = k_H + k_{Cl} = \frac{1}{\tau_1 [\text{CHCl}_3]} \quad (86)$$

$k_A = 360 \text{ l Mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ berechnen.

Das gleiche Resultat wird auch mit einer Least-Squares-Anpassung erreicht, bei der nicht $[\text{R}\cdot]_0$ als vertikale Skalierung, sondern der Zeitnullpunkt um Δt variiert und als freier Parameter optimiert wird.

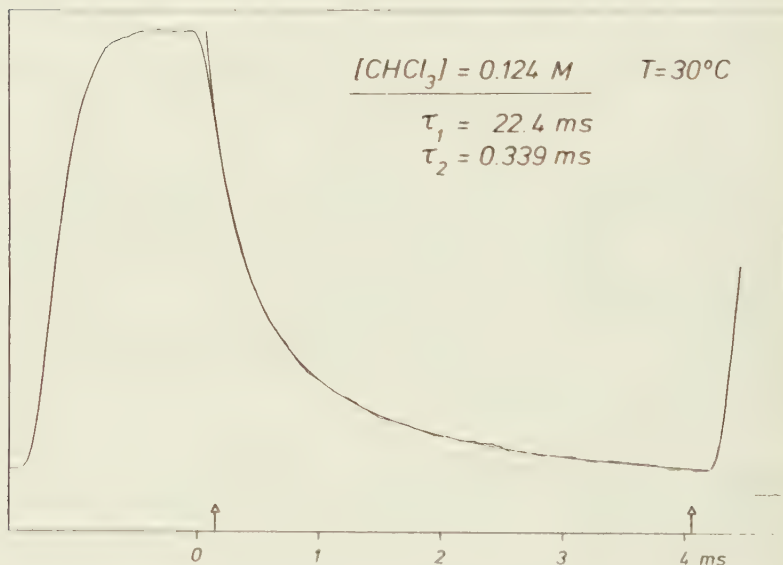


Abb. 14: Zeitabhängigkeit der Konzentration des t-Butylradikals in Methylcyclopentan + $0.124 \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$ Chloroform. Analyse nach gemischter Kinetik nach Gleichung (35).

Für die Zerfallskurve in Abbildung 14 ist das Verhältnis $\tau_2/\tau_1 = 0.015$, d.h. lediglich 1.5% der t-Butylradikale zerfallen nach (70) und (71), der gesamte Rest durch Selbsttermination. Dieser äusserst geringe Anteil

1. Ordnung wirft die wichtige Frage auf, wie empfindlich und wie signifikant die Separation von Zerfallskurven in einen Anteil 1.- und 2. Ordnung überhaupt ist.

Zur Klärung dieser Frage wurde die gleiche Kurve, wie in Abbildung 14 wiedergegeben, an ein Geschwindigkeitsgesetz reiner zweiter Ordnung angepasst. Das Resultat ist in Abbildung 15 dargestellt: Eine starke systematische Abweichung der berechneten, optimalen 2. Ordnungskurve vom experimentellen Zerfall ist offensichtlich. Zu Beginn der Dunkelperiode ist die theoretische Kurve zu steil und für $t > \tau$ ist sie flacher als der experimentelle Zerfall. Der nun erhaltene Parameter $\tau_2 =$

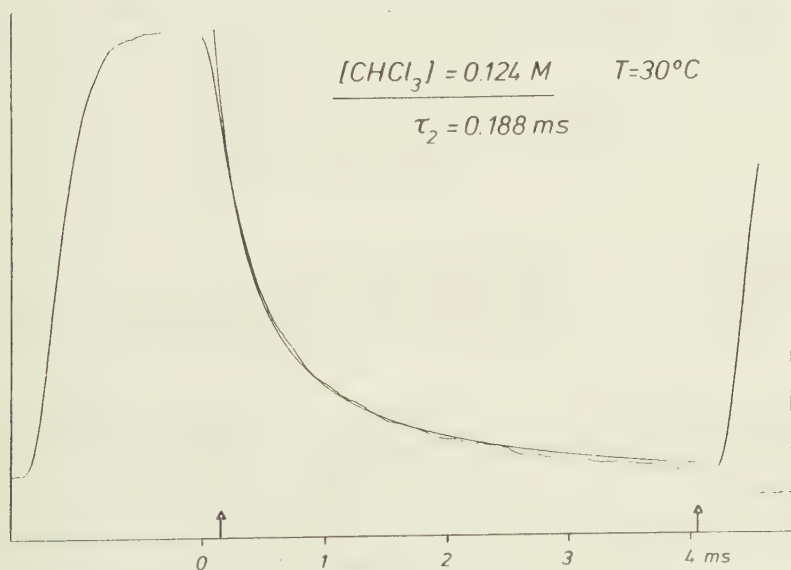


Abb. 15: Zeitabhängigkeit der Konzentration des t-Butylradikals in Methylcyclopentan + 0.124 Mol l^{-1} Chloroform. Analyse nach Kinetik 2. Ordnung.

0.188 ms ist somit ohne jede Bedeutung. Die Summe der quadratischen Abweichungen χ^2 ist ca. 10 Mal so gross wie für die beste Anpassung nach gemischter Ordnung. Mit noch schlechterem Erfolg lässt sich die Kurve nach einem Geschwindigkeitsgesetz reiner 1. Ordnung anpassen.

Ein weiteres Beispiel für den Zerfall von t-Butylradikalen in Chloroform/Methylcyclopentan bei $T = 30^\circ$ ist in Abbildung 16 dargestellt. Die Chloroformkonzentration beträgt $[\text{CHCl}_3] = 0.618 \text{ Mol l}^{-1}$, die übrigen Bedingungen sind gleich wie bei der Messung in Abbildung 15. Dementsprechend ist der Anteil der Abstraktionsreaktionen grösser, und die Lebensdauer τ_1 beträgt nur noch 3.8 ms, was nach (86) $k_A = 429.3 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ entspricht. Auch diese Zerfallskurve lässt sich keinesfalls

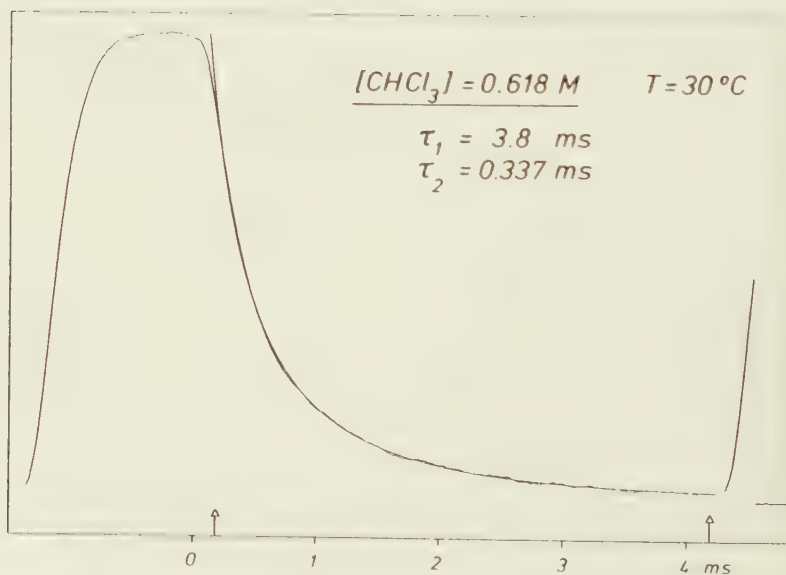


Abb. 16: Zeitabhängigkeit der Konzentration des t-Butylradikals in Methylcyclopentan + 0.618 Mol l^{-1} Chloroform. Analyse nach gemischter Kinetik nach Gleichung (35).

nach einem Geschwindigkeitsgesetz 2.Ordnung anpassen, was in Abbildung 17 deutlich zum Ausdruck kommt.

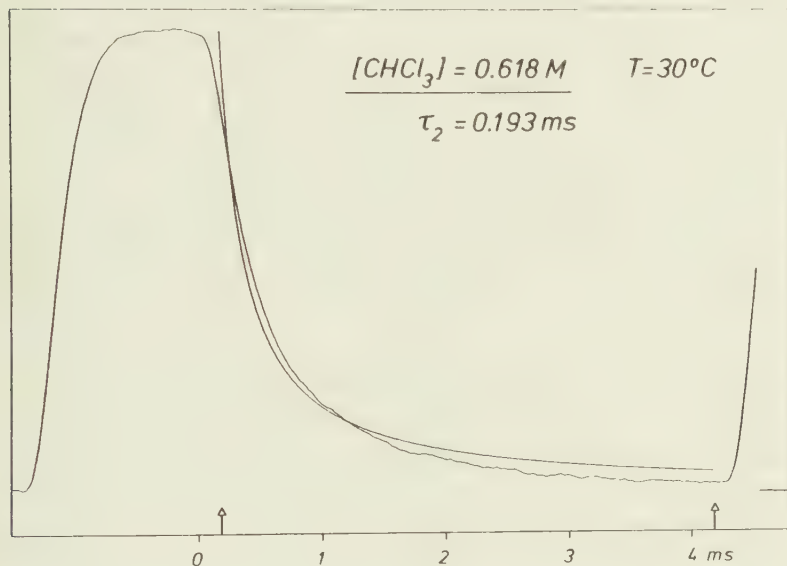


Abb. 17: Zeitabhängigkeit der Konzentration des t-Butylradikals in Methylcyclopentan + 0.618 Mol l⁻¹ Chloroform. Analyse nach Kinetik 2.Ordnung.

Die Frage, wie empfindlich die Separation nach 1. und 2.Ordnung tatsächlich ist, lässt sich auch durch das folgende Experiment beantworten: Für die bereits besprochene Zerfallskurve von Abbildung 14 ($[CHCl_3] = 0.127 \text{ Mol l}^{-1}$) wurde die optimierte Lebensdauer 1.Ordnung $\tau_1 = 22.4 \text{ ms}$ um 20% erhöht ($\tau_1^+ = 26.88 \text{ ms}$), bzw. um 20% erniedrigt ($\tau_1^- = 17.92 \text{ ms}$). Dann wurden diese modifizierten Parameter konstant gehalten, und τ_2 und $[R\cdot]_0$ der Gleichung (35) nach dem üblichen Verfahren optimiert. In Abbildung 18 a bis c ist das Resultat in einer 6-fachen vertikalen Ueberhöhung dargestellt.



Abb. 18: Zeitabhängigkeit der Konzentration des t-Butylradikals in Methylcyclopentan + 0.124 Mol l^{-1} Chloroform (Kurven a bis c, vertikal 6-fach überhöht).

a) $\tau_1 = 22.4 \text{ ms}$, b) $\tau_1^+ = 26.88 \text{ ms}$, c) $\tau_1^- = 17.92 \text{ ms}$,

In Abbildung 18a ist der optimale Least-Squares-Fit analog Abbildung 14 vergrössert dargestellt, 18b und 18c geben die Anpassungen mit τ_1^+ , bzw. mit τ_1^- wieder. 18b und 18c zeigen im Vergleich zu 18a zwar geringe, aber doch deutlich feststellbare Abweichungen, indem die berechnete Kurve entweder systematisch leicht über (b) oder unter (c) der experimentellen Kurve liegt. Der Wert von χ^2 bestätigt dies und ist für die Kurven b und c ca. 1.5 bis 2 Mal so gross wie für a. Die Erfahrung hat gezeigt, dass experimentelle Kurven, die in τ_1 um 10 bis 20% vom besten Fit abweichen, durch visuelle Beurteilung noch eindeutig vom optimalen Fit unterschieden werden können. Dies gilt allerdings nur mit der Einschränkung, dass das Signal/Rausch-Verhältnis der Messkurve etwa dem der Kurven in Abbildung 13 bis 17 entspricht oder noch besser ist.

Aus den bisherigen Darstellungen ist deutlich geworden, dass sich kinetische Kurven mit verschiedenen Anteilen 1. Ordnung vor allem für $t > \tau_1$ voneinander oder von Kurven reiner 2. Ordnung unterscheiden. Es besteht deshalb die Gefahr, dass die Resultate der Least-Squares-Anpassung von der Wahl des für die Auswertung verwendeten Kurvenbereichs abhängig werden. Um diesen Einfluss zu überprüfen, wurden für eine typische Zerfallskurve (vgl. Abbildung 14) Anfangs- und Endpunkt der Auswertung systematisch variiert. In Abbildung 19 ist der Verlauf von τ_1 und τ_2 dargestellt, wenn der Beginn des Least-Squares-Fit von $t = 0$ bis $t = 3$ ms (d.h. $t \approx 10 \cdot \tau_1$) variiert, der Endpunkt jedoch konstant bei $t \approx 4$ ms ($\uparrow$) gehalten wird. Die Abbildung 19 zeigt, dass das Weglassen der ersten $\sim 250 \mu\text{s}$ der Zerfallskurve grosse Änderungen von τ_1 wie auch von τ_2 ergibt, dass aber bei weiterer Verschiebung des Anfangswertes nach grösseren Zeiten nur in engen Grenzen streuende Werte von τ_1 und τ_2 erhalten werden. Die Werte streuen erst wieder stärker für $t > 2.5$ ms, d.h. wenn die Zerfallskurve sehr flach und das auszuwertende Kurvenstück extrem kurz wird. Eine ähnlich gute Konstanz von τ_1 und τ_2 wird beobachtet, wenn bei festem Anfangswert der Kurven-Endpunkt variiert wird.

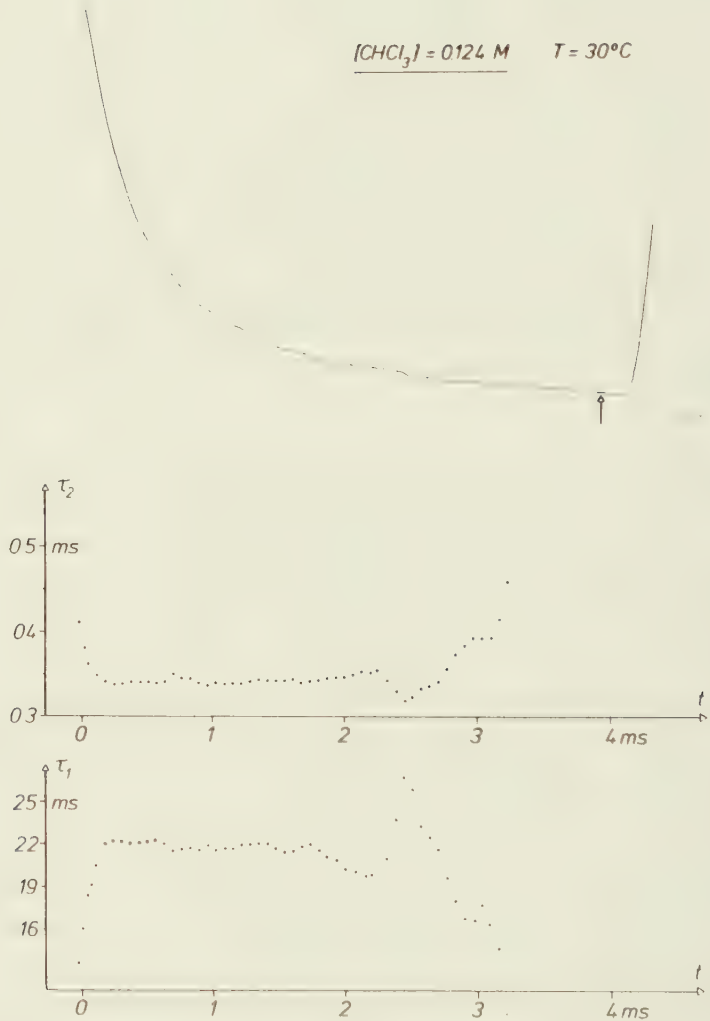


Abb. 19: Verlauf der Werte von τ_1 und τ_2 bei Variation des Auswertebereichs einer Zerfallskurve (gleiche Kurve wie Abbildung 14).

Diese Resultate zeigen, dass innerhalb gewisser Grenzen die Wahl des ausgewerteten Kurvenbereichs auf den Wert von τ_1 und τ_2 keinen Einfluss hat. Normalerweise werden die Zerfallskurven ab $t \approx \tau_t$ bis kurz vor das Ende der Dunkelperiode ausgewertet.

5.4.2. Resultate

Tabelle 5.3 enthält eine Zusammenstellung von Resultaten von kinetischen Messungen bei verschiedenen Chloroformkonzentrationen bei 30° . Es handelt sich dabei um Mittelwerte von jeweils 4 bis 5 Einzelmessungen, weshalb die Zahlenwerte von τ_1 und τ_2 nicht exakt mit denen von Abbildung 13,14 bzw. 16 übereinstimmen.

$[\text{CHCl}_3]$ [Mol l ⁻¹]	S/S_{ST}	τ_2 [ms]	τ_1 [ms]	k_t, rel	k_A [l Mol ⁻¹ s ⁻¹]	I_{rel}
0	0.957	0.359	10^3	1.31	-	2.96
0.124	0.985	0.350	21.4	1.31	377	3.22
0.247	0.941	0.365	10.7	1.31	379	3.05
0.309	0.987	0.348	9.47	1.31	342	3.37
0.371	0.903	0.381	6.63	1.31	407	2.92
0.494	0.881	0.398	5.35	1.23	379	2.81
0.618	0.928	0.367	3.64	1.32	445	3.35

Tabelle 5.3 Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von t-Butylradikalen mit Chloroform. $T = 30^\circ$

S/S_{ST} ist das Verhältnis der Amplitude einer bestimmten ESR-Linie des t-Butylradikals ($K = 3/2$, $M = -1/2$) und der Amplitude einer stabilen Referenzprobe (Stronp Pitch), die sich im hinteren Teil des Doppelhohlraums befindet. Die Resultate der Messung der Amplitude A und des

Doppelintegrals I der t-Butyllinie $K = 3/2$, $M = -1/2$ im Temperaturbereich von 0° bis 50° , sowie der Quotient I/A sind in Tabelle 5.4 zusammengefasst.

T [$^{\circ}\text{C}$]	A [w.E.]	I [w.E.]	I/A
0	95	903	9.51
10	86	829	9.64
20	94	913	9.71
30	89	841	9.45
40	107	1040	9.72
50	96	980	10.21

Tabelle 5.4 Temperaturabhängigkeit von Amplitude und Doppelintegral des t-Butylradikals.

Das Verhältnis des Doppelintegrals I (als Mass für die Radikalkonzentration) und der Amplitude A bleibt über den ganzen untersuchten Temperaturbereich innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen konstant. Aus diesem Grund stellt auch der Quotient S/S_{ST} nach Multiplikation mit $T_{/273}$ (Curie-Korrektur) ein relatives Mass für die stationäre Konzentration des t-Butylradikals $[R\cdot]_0$ dar. Da im Vordergrund der Arbeit jedoch die Messung absoluter Reaktionskonstanten von t-Butylradikalen mit Chloroform stand, wurde auf die schwierig durchzuführende und mit relativ grosser Unsicherheit behaftete Bestimmung absoluter Radikalkonzentrationen verzichtet, und es wurden nur relative Selbstterminationskonstanten $k_{t,rel}$ nach

$$2k_{t,rel} = \frac{1}{\tau_2 \cdot S/S_{ST}} \quad (87)$$

in willkürlichen Einheiten berechnet. Absolute Konstanten für die Selbst-

termination sind bereits früher gemessen und publiziert [7,8,62,63] worden.

I_{rel} ist die relative Radikal-Erzeugungsrate, die sich, ausgehend von Gleichungen (21) und (34) nach

$$I_{\text{rel}} = \frac{[R\cdot]_0}{4 \tau_2} \left\{ 1 + \left(1 + 4 \frac{\tau_2}{\tau_1} \right)^{1/2} \right\}^2 \quad (88)$$

berechnen lässt.

Ein Vergleich der Werte τ_1 und τ_2 in Tabelle 5.3 zeigt, dass der Anteil 1.Ordnung für $[\text{CHCl}_3] = 0.618 \text{ Mol l}^{-1}$ maximal ca. 10% beträgt. Die mit der Spektrometerempfindlichkeit normierten Signalamplituden S/S_{ST} zeigen allerdings nicht die mit zunehmender Chloroformkonzentration erwartete kontinuierliche Abnahme, da die Lichtintensität über die Dauer der Messserie, die sich für jede Konzentration über mehrere Tage erstreckte, zu wenig konstant war. Es ist deshalb nicht möglich, die Abstraktionskonstanten aus der Abnahme der Stationärkonzentrationen zu berechnen und damit die Werte aus den zeitaufgelösten Messungen zu überprüfen.

Tabelle 5.3 ist jedoch eine wichtige Bestätigung der Konsistenz der Methode: Innerhalb der statistischen Streuung resultieren sowohl für $k_{\text{t,rel}}$, für k_{A} als auch für I_{rel} konstante, von der Chloroformkonzentration unabhängige Werte. Dies ist ein starker Beweis für die Richtigkeit und Vollständigkeit des angenommenen Reaktionsmechanismus. Die Konstanz dieser Größen bestätigt sich auch für alle anderen Messungen im Bereich $0^\circ \leq T \leq 50^\circ$.

Nach Gleichung (86) wird für die Auftragung von $1/\tau_1$ gegen die Chloroformkonzentration eine Gerade mit der Steigung k_{A} erwartet. Diese Darstellung ist für einige Temperaturen ($0^\circ \leq T \leq 30^\circ$) in Abbildung 20 dargestellt. Bei gut erfüllter Linearität nimmt die Steigung der Geraden

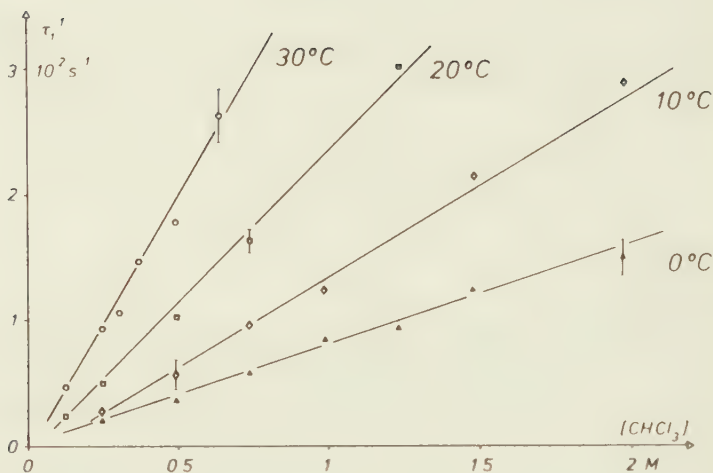


Abb. 20: Pseudo-1.Ordnungsauftragung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von t-Butylradikalen mit Chloroform als Funktion der Temperatur.

mit steigender Temperatur zu, was einer Zunahme von k_A entspricht. Die Tatsache, dass die ganze Geradenschar die Ordinate annähernd bei $\tau_1^{-1} = 0$ schneidet, bestätigt wiederum den Zerfall nach reiner 2.Ordnung des t-Butylradikals in Methylcyclopentan.

Eine Zusammenstellung aller Geschwindigkeitskonstanten k_A im Temperaturbereich $0^\circ \leq T \leq 50^\circ$ ist in Tabelle 5.5 enthalten.

In Abbildung 21 ist eine Arrheniusdarstellung der Abstraktionskonstanten k_A wiedergegeben. Die Tatsache, dass diese Arrheniusauftragung eine gute Linearität zeigt, ist nicht ohne weiteres zu erwarten, da k_A die Summe der Geschwindigkeitskonstanten der Chlor- und H-Abstraktion darstellt. Die beobachtete Linearität ist jedoch eine Bestätigung dafür, dass das Verhältnis der Abstraktionen k_H/k_{Cl} nicht oder nur wenig von

T [°]	k_A [l Mol ⁻¹ s ⁻¹]
0	79 ± 2
10	148 ± 4
20	243 ± 7
30	412 ± 18
40	469 ± 23
50	668 ± 77

Tabelle 5.5 Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von t-Butylradikalen mit Chloroform.

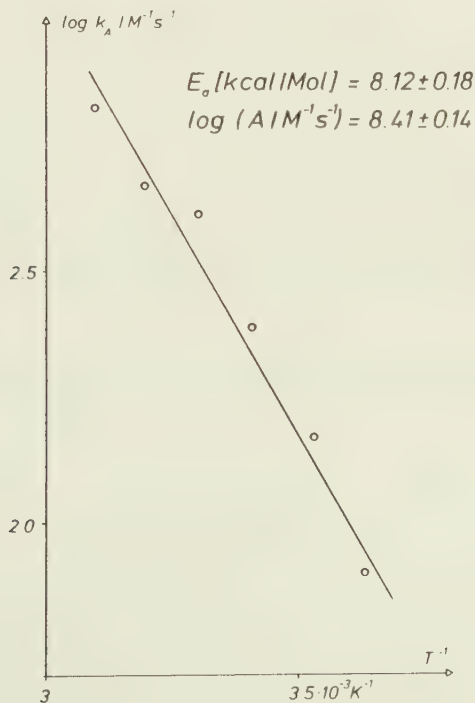


Abb. 21: Arrhenius-Auftragung von k_A

der Temperatur abhängig ist. Dies stimmt mit den NMR-spektroskopischen Messungen des Konstantenverhältnisses (Kap. 5.2.2.2.) überein, die für $T = -30^\circ$ und $T = 30^\circ$ innerhalb der Fehlergrenzen identische Verhältnisse $k_H/k_{Cl} \approx 1.4$ ergaben.

Nach Abbildung 21 lässt sich k_A durch

$$\log k_A / (l \text{ Mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) = (8.41 \pm 0.14) - \frac{8.12 \pm 0.18}{\theta} \quad (89)$$

mit $\theta = \frac{2.303}{RT}$ in kcal Mol^{-1} ausdrücken.

Mit $k_H/k_{Cl} = 1.4 \pm 0.1$ erhält man aus (89)

$$\log k_H / (l \text{ Mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) = 8.18 - \frac{8.12}{\theta} \quad (90)$$

$$\log k_{Cl} / (l \text{ Mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) = 8.03 - \frac{8.12}{\theta} \quad (91)$$

Analog lässt sich aus den relativen Selbstterminationskonstanten $k_{t, \text{rel}}$ durch eine Arrheniusauftragung wie sie in Abbildung 22 dargestellt ist, die Aktivierungsenergie der Selbsttermination des t-Butylradikals $E_a = (1.43 \pm 0.22) \text{ kcal Mol}^{-1}$ bestimmen. In früheren Messungen wurde ein Wert $E_a = 2.0 \text{ kcal Mol}^{-1}$ bestimmt [7], wobei die geschätzten Fehler jedoch so gross sind, dass beide Werte als übereinstimmend bezeichnet werden können.

5.5. Diskussion

Der nach Gleichung (89) aus den gemessenen Werten berechnete Wert für $k_A = 463 \text{ l Mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für $T = 37^\circ$ stimmt hervorragend mit dem einzigen für diese Reaktion in der Literatur bekannten, von Frith und Mc Lauchlan 1976 gemessenen Wert $k_A = (484 \pm 14) \text{ l Mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ($T = 37^\circ$) [66] überein.

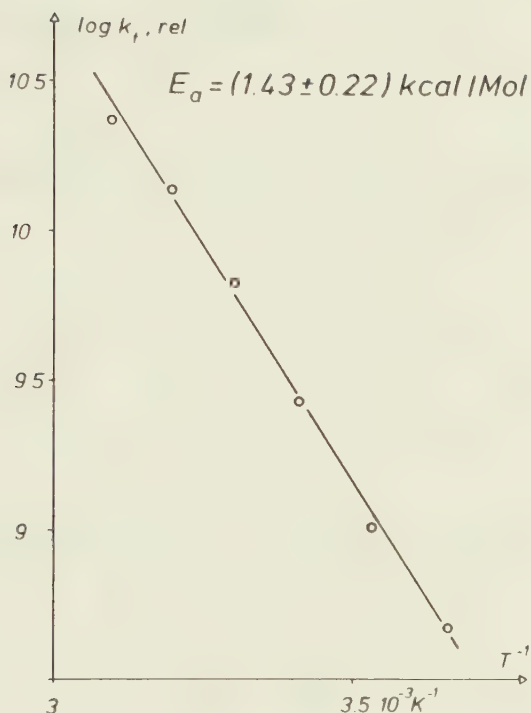


Abb. 22: Arrhenius-Auftragung der relativen Selbstterminationskonstanten des t-Butylradikals.

Für die Werte von $E_a = (8.12 \pm 0.18) \text{ kcal Mol}^{-1}$ und $\log A/\text{l Mol}^{-1} \text{ s}^{-1} = 8.41 \pm 0.14$ fehlen zuverlässige Vergleichswerte. Die Grössen liegen jedoch in einem Bereich, wie er für ähnliche Atom-Transfer-Reaktionen erwartet wird: $8.0 \leq \log A/\text{l Mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \leq 9.0$ und $7 \leq E_a \leq 13 \text{ kcal Mol}^{-1}$ [6,10,80-82].

Der Vergleich der H- bzw. Cl-Abstraktion von Chloroform und Tetra-chlorkohlenstoff durch Methyl- bzw. t-Butylradikale in Tabelle 5.6 zeigt

einige interessante Zusammenhänge. Methylradikale reagieren wesentlich schneller mit Chloroform als t-Butylradikale [83-86] und sind selektiver [87], indem sie bevorzugt Wasserstoff-Atome abstrahieren. Andererseits reagieren t-Butylradikale viel schneller mit CCl_4 als Methylradikale, und die Cl-Abstraktion von Chloroform scheint für t-Butylradikale schneller zu verlaufen als für Methylradikale. Für das n-Hexylradikal liegen die Geschwindigkeitskonstanten dieser Abstraktionen zwischen denen von Methyl- und t-Butylradikalen [88].

Radikal	H- CCl_3	Cl- CHCl_2	Cl- CCl_3
$\cdot\text{CH}_3$	3090 a)	18 b)	17 a)
$\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_3$	142 c)	101 c)	49000 d)

Tabelle 5.6 Geschwindigkeitskonstanten von Atom-Abstraktionsreaktionen für das Methyl- und t-Butylradikal (in $1 \text{ Mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

- a) Nach [83], $T = 293 \text{ K}$, Gasphase
- b) aus $k(\text{H-CCl}_3)$ und $k_{\text{H}}/k_{\text{Cl}} = 172$ [88] abgeschätzt
- c) Diese Arbeit, flüssige Phase
- d) Nach [66], flüssige Phase

Die Geschwindigkeit der Chlorübertragung scheint ganz allgemein mit zunehmender Alkylsubstitution am Radikalzentrum, d.h. mit zunehmend nukleophilem Charakter des Radikals, zuzunehmen. Ueberraschend ist auch der kleine Wert von $k_{\text{H}}/k_{\text{Cl}} = 1.4$ für das t-Butylradikal und Chloroform, verglichen mit 15 für das Methyl-, oder 4 für das Phenylradikal [66,87]. Auch dies lässt sich mit dem stärker nukleophilen Charakter des t-Butylradikals erklären [85], da damit polare Grenzstrukturen eine wichtigere Rolle spielen. Allerdings können die Vergleiche der Geschwindigkeitskonstanten von Gasphasen- bzw. Flüssigkeitsreaktionen nicht ohne gewisse Vorbehalte gemacht werden. Trotzdem ist jedoch nicht anzunehmen, dass die Effekte, die in Tabelle 5.6 aufgezeigt werden, allein durch Solvationseffekte hervorgerufen werden. Vielmehr dürf-

ten sie eine Folge der Stabilisierung des Uebergangszustands durch polare Grenzstrukturen R^+Cl^-S sein, deren Beitrag mit zunehmender Alkylsubstitution von $R\cdot$ wächst [66,89].

6. DIE REAKTION VON t-BUTYLRADIKALEN MIT SUBSTITUIERTEN TOLUOLEN

6.1. Problemstellung

6.1.1. Das lineare Freie-Energie-Prinzip

Die physikalisch-organische Chemie hat sich seit ihren Anfängen als eines der wesentlichsten Ziele gesetzt, möglichst quantitative Beziehungen zwischen der Struktur und der Reaktivität einer chemischen Verbindung zu formulieren. Die organische Chemie hat sich seit langem auf die Regel verlassen, dass ähnliche Substanzen auch ähnlich reagieren und dass ähnliche Aenderungen in der Struktur zu ähnlichen Aenderungen in der Reaktivität führen. Diese qualitative, empirische Regel, die allerdings noch sehr viel Spielraum für subjektive Kriterien und Intuition lässt, hat schliesslich zur Formulierung von quantitativen linearen Freien-Energie-Beziehungen geführt. Das Prinzip der linearen Freien-Energie betrifft Moleküle, deren Struktur in eine reagierende Gruppe X und einen neutralen Rest R unterteilt werden kann. Es besagt, dass bei Abwesenheit von starken spezifischen Wechselwirkungen, wie z.B. sterische Hinderung zwischen R und X,

- die Aenderungen der freien Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\#$ für irgend eine Reaktion der reagierenden Gruppe X, die in einer Serie von Aenderungen von R auftreten, linear mit den Aenderungen von ΔG^0 für die gleiche Reaktion verknüpft sind.
- die Aenderungen der Werte ΔG^0 und $\Delta G^\#$ für eine Reaktion von X_1 , die durch eine Serie verschiedener Reste R hervorgerufen wird, linear mit den Aenderungen von ΔG^0 und $\Delta G^\#$ für eine andere Reaktion von X_1 , aber auch mit denjenigen für eine Reaktion einer anderen reagierenden Gruppe X_2 verbunden sind.

Thermodynamisch lassen sich lineare Freie-Energie-Beziehungen nicht exakt herleiten, aber sie lassen sich anschaulich begründen, wenn man einen Strukturparameter definiert, der kontinuierlich ist und sich wie eine thermodynamische Zustandsgrösse verhält.

Eine der bekanntesten und bedeutendsten dieser linearen Freien-Energie-Beziehungen ist die 1937 von Hammett formulierte Gleichung für die Reaktionen von meta- und parasubstituierten Benzolderivaten [90-92], die als Hammett-Gleichung bekannt geworden ist. Definiert man eine für den Substituenten i charakteristische Substituentenkonstante σ_i als

$$\sigma_i = \log \frac{K_i}{K_o} \quad (92)$$

so hat die Hammett-Gleichung die Form

$$\log \frac{k_{ij}}{k_{oj}} = \sigma_i \cdot \rho_j \quad (93)$$

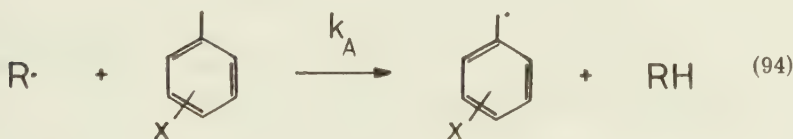
Dabei ist K_o die Säurekonstante von Benzoesäure und K_i die Säurekonstante der substituierten Benzoesäure. Weiter bedeutet k_{ij} die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion j , wenn der Substituent i beteiligt ist. k_{oj} ist die Geschwindigkeitskonstante für die unsubstituierte Form, während ρ_j eine charakteristische Konstante der Reaktion j darstellt. Für die Substituentenkonstanten σ_i stehen heute umfangreiche Sammlungen zur Verfügung [91,93,94].

In den vergangenen 40 Jahren ist es für eine grosse Zahl von Reaktionen gelungen, kinetische Daten nach der Hammett-Gleichung zu korrelieren [91]. Vorzeichen und Grösse der Reaktionskonstanten ρ_j haben sich dabei als sehr wertvoll zur Charakterisierung einer Reaktion erwiesen und geben Auskunft über den Einfluss polarer Effekte auf die Geschwindigkeit.

6.1.2. Polare Effekte bei Radikalreaktionen

Ursprünglich ist die Hammett-Beziehung für ionische Reaktionen aufgestellt und verifiziert, in der Folge aber auch auf Reaktionen neutraler freier Radikale angewandt worden.

So hat man zum Beispiel für eine ganze Reihe von Radikalen für die Geschwindigkeitskonstanten der Abstraktion des benzyllischen Wasserstoffatoms von m- und p-substituierten Toluolen



wenigstens annähernde Korrelation nach der Hammett-Beziehung in der Form

$$\log \frac{k_A}{k_A^0} = \sigma \cdot \rho \quad (95)$$

gefunden.

Die festgestellten Korrelationen wurden im allgemeinen als Einfluss polarer Strukturen auf den Uebergangszustand und eine damit verbundene Erhöhung oder Senkung der Aktivierungsenergie interpretiert. Das Vorzeichen von ρ erlaubt damit, die Radikale als elektrophil ($\rho < 0$) oder als nukleophil ($\rho > 0$) zu klassieren.

Bis etwa 1970 wurde für alle untersuchten Radikale ein negativer Wert von ρ gefunden, was zur allgemeinen Ansicht führte, alle Radikale zeigten ein elektrophiles Verhalten. Einige Beispiele dazu sind in Tabelle 6.1 aufgeführt.

Radikal	T [°C]	q	Zitat
H·	40	-0.1	[95]
CH ₃ ·	100	-0.2	[96]
C ₆ H ₅ ·	60	-0.48	[97]
p-CH ₃ -C ₆ H ₅ ·	60	-0.12	[97]
(CH ₃) ₃ CO·	50	-0.34	[98]

Tabelle 6.1 Negative q-Werte einiger Radikale für die Reaktion mit substituierten Toluolen [99].

Die Korrelationskoeffizienten der linearen Regressionen der in Tabelle 6.1 erwähnten Beispiele sind alle grösser als 0.9.

1972 jedoch hat Zavitsas [98] argumentiert, dass zur Erklärung dieser Hammett-Korrelationen polare Effekte nicht herangezogen werden müssen. Er hat gezeigt, dass die Auftragung des q-Wertes gegen die Reaktionsenthalpie eine lineare Abhängigkeit ergibt. Da diese proportional zur Bindungsdissoziationsenergie der C-H Bindung in der CH₃-Gruppe des Toluols ist, spiegeln nach seiner Ansicht die negativen q-Werte einzig Substituenteneinflüsse auf die Bindungsdissoziationsenergie wieder. Zavitsas hat auf Grund dieser Überlegungen für alle Radikale negative q-Werte postuliert und beispielsweise für das t-Butylradikal q = -1.4 vorausgesagt.

Im Widerspruch dazu hat Pryor 1973 [89] für das t-Butylradikal experimentell den ersten positiven q-Wert von +0.99 bei 30° bestimmt. Pryor und Mitarbeiter haben Azoisobutan in einem Gemisch von substituiertem Toluol und Deutero-Thiophenol photolysiert und massenspektrometrisch das Verhältnis der Produkte (CH₃)₃CH und (CH₃)₃CD, die durch H- bzw. D-Abstraktion des t-Butylradikals von Toluol, bzw. Deutero-Thiophenol gebildet werden, bestimmt. Daraus lassen sich für eine Reihe substituierter Toluole relative Geschwindigkeitskonstanten k_A/k_A^0

und durch Auswertung nach Gleichung (95) der ρ -Wert der Reaktion bestimmen. Nicht berücksichtigt wird bei dieser Methode allerdings, dass auch durch Disproportionierung von t-Butylradikalen Isobutan gebildet und dadurch das Produktverhältnis $(\text{CH}_3)_3\text{CH}/(\text{CH}_3)_3\text{CD}$ verfälscht werden kann.

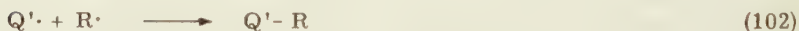
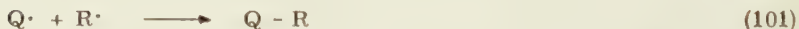
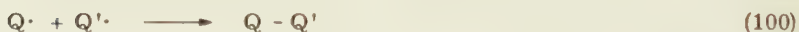
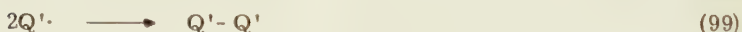
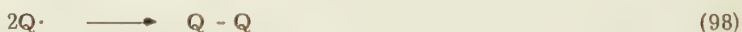
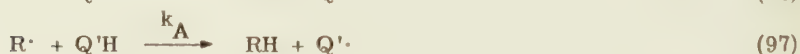
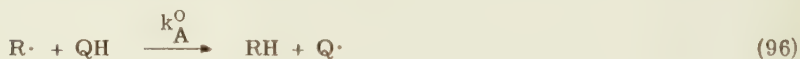
In den folgenden Jahren wurden nach der gleichen oder nach ähnlichen Methoden, vorwiegend von Pryor und Mitarbeitern, für weitere Radikale positive ρ -Werte bestimmt, die in Tabelle 6.2 zusammengefasst sind [100]:

Radikal	T [°C]	ρ	Zitat
$(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot$	30	0.99	89, 101
	80	0.45	102
$(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{H}$	30	0.8	101
$n\text{-}\dot{\text{C}}_{11}\text{H}_{23}$	80	0.45	103
	81	0.5	104, 105
3-Heptyl	80	0.7	106
2-Phenyl- Cyclopropyl	100	0.2	107
Benzyl	60	0.3	108, 109

Tabelle 6.2 Positive ρ -Werte einiger Alkylradikale für die Reaktion mit substituierten Toluolen [110].

1979 hat Tanner [111] die Messungen von Pryor unter praktisch identischen Bedingungen, jedoch mit anderer Analysemethode wiederholt. Die von Pryor beobachtete Hammett- $\sigma\rho$ -Korrelation hat er ebenfalls gefunden, jedoch nicht polaren Effekten, sondern den Einflüssen der Viskosität auf die Cage-Disproportionierung des t-Butylradikals zugeschrieben, da eine Auftragung der Viskositäten $\log \frac{\eta}{\eta_0}$ gegen σ eine gute lineare Korrelation ergibt. Einen Einfluss polarer Effekte auf die Reaktionsgeschwindigkeiten hat er verneint und damit $\rho \approx 0$ postuliert.

1981 haben Pryor und Mitarbeiter die Reaktionskonstante für das t-Butylradikal mit substituierten Toluolen in einem neuen System und mit einer neuen Methode ein weiteres Mal untersucht [102]. Dazu haben sie Azoisobutan in einem Gemisch von Toluol (QH) und einem substituierten Toluol (Q'H) photolysiert, wobei die beim Zerfall von Azoisobutan entstehenden t-Butylradikale R[•] im wesentlichen nach dem folgenden Reaktionsschema reagieren können:



Die nach (98) bis (100) entstehenden Dibenzyle, sowie die nach (101) und (102) entstehenden Neopentylbenzole wurden durch kombinierte Gaschromatographie und Massenspektroskopie quantitativ für verschiedene Verhältnisse [QH] / [Q'H] analysiert.

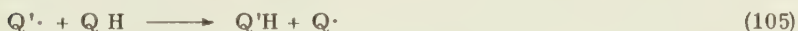
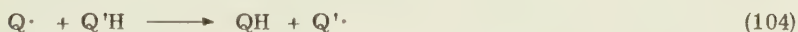
Aus den Reaktionsgleichungen (96) bis (102) folgt durch einfache Umformung die Beziehung

$$\frac{k_A}{k_A^O} \frac{[Q'H]}{[QH]} = \frac{2[Q'Q'] + [Q'Q] + [Q'R]}{2[QQ] + [Q'Q] + [QR]} \quad (103)$$

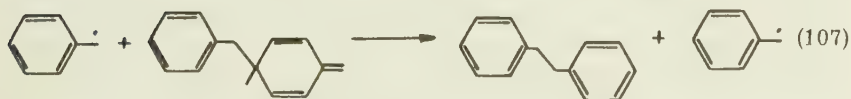
Die Konzentrationen auf der rechten Seite von Gleichung (103) sind alle bekannt, so dass sich aus einer Auftragung dieses Produkt-Quotienten gegen die ebenfalls bekannten Werte [Q'H] / [QH] direkt das für die Hammett-σ_q-Auftragung benötigte Konstantenverhältnis k_A/k_A^O bestimmen lässt.

Messungen an 8 verschieden substituierten Toluolen haben bei $T = 30^{\circ}$ einen Wert $q = (0.5 \pm 0.05)$ ergeben und bestätigen damit, unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Reaktionskonstanten, den früher von Pryor bestimmten Wert von $q = 0.99$.

Bei dieser Methode muss allerdings sichergestellt werden, dass durch keine Reaktion Toluol, bzw. substituiertes Toluol entstehen kann. Eine mögliche Reaktion dafür ist z.B. die Disproportionierung von t-Butyl- und Benzylradikalen bzw. substituierten Benzylradikalen zu Toluol bzw. substituiertem Toluol und Isobuten. Diesen Reaktionskanal hat Pryor ausgeschlossen, indem er für t-Butyl- und Benzylradikale ein Verhältnis von Disproportionierung zu Kombination von ≈ 0.007 bis 0.008 gemessen hat. Ebenfalls ausgeschlossen hat Pryor die Austauschreaktionen



Nicht in Betracht gezogen haben Pryor und Mitarbeiter die Reaktion zweier Benzylradikale durch ortho- oder para-Addition zu einem Semibenzol [112] und die anschliessende Addition eines weiteren Benzylradikals an die Methylen-Doppelbindung, wobei Dibenzyl sowie ein Benzylradikal entstehen:



Durch diese Reaktionen wird jedoch die Gültigkeit von Gleichung (103) nicht beeinflusst, da ein durch Abstraktion gebildetes Radikal $Q^{\cdot}$ (bzw. $Q'^{\cdot}$) auch über den Reaktionsweg des Semibenzols als $QQ^{\cdot}$, QQ' oder

QR (bzw. Q'Q', Q'Q oder Q'R) endet und der Quotient der Produktkonzentrationen in Gleichung (103) deshalb nicht verändert wird.

Hingegen wird der Quotient

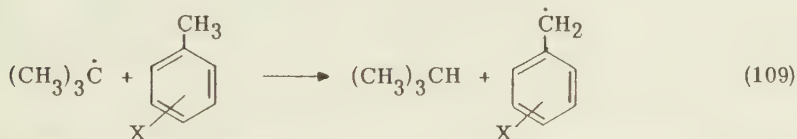
$$V = \frac{[QQ']^2}{[QQ] \cdot [Q'Q']} \quad (108)$$

durch die Bildung von Semibenzolen beeinflusst. V hat für ein Zweiradikalsystem mit ähnlichen Terminationskonstanten den konstanten Wert von $\simeq 4$ [113], variiert bei Pryor aber je nach Bildungswahrscheinlichkeit der Semibenzole für verschieden substituierte Toluole zwischen ca. 1 und 30 [102].

Die beschriebene kontroverse Situation in der Literatur, die für das t-Butylradikal sowohl negative ρ -Werte [98], $\rho = 0$ [51] wie auch positive ρ -Werte [101,102] voraussagt bzw. experimentell nachweist, hat den Anstoß gegeben, die umstrittene Reaktion von t-Butylradikalen mit ortho- und para-substituierten Toluolen mit einer weiteren, von den bisherigen Messungen vollständig unabhängigen Methode zu untersuchen. Dazu wurde hier einerseits die stationäre ESR-Spektroskopie zur Überprüfung des Reaktionsmechanismus und zum Nachweis der entstehenden Radikale, andererseits die zeitaufgelöste ESR-Spektroskopie für die kinetischen Messungen gewählt. Die Methode der zeitaufgelösten ESR-Spektroskopie, wie sie in den Kapiteln 3 bis 5 beschrieben wurde, hat den Vorteil, dass damit, im Gegensatz zu allen anderen zitierten Arbeiten, die sich mit Hammett- ρ - ρ -Korrelationen von Radikalreaktionen befassen, nicht nur relative, sondern absolute Geschwindigkeitskonstanten gemessen werden können.

6.2. Reaktionsmechanismus

Photolysiert man Di-*t*-Butylketon in reinem Toluol oder in einem meta- oder para-substituierten Toluol, so finden einerseits die bereits beschriebenen Zerfallsreaktionen (62) bis (64) zu *t*-Butylradikalen sowie die Terminationen (66) und (67) statt. Andererseits reagieren *t*-Butylradikale aber auch unter Abstraktion eines benzyllischen Wasserstoffatoms nach



zu Isobutan und einem Benzylradikal, bzw. einem substituierten Benzylradikal. Dieser Mechanismus wird dadurch bestätigt, dass man bei Bestrahlung einer Lösung von 3 Vol-% Di-*t*-Butylketon in Toluol bei $T = 80^\circ$ im Hohlraum des ESR-Spektrometers neben dem Spektrum des *t*-Butylradikals (vgl. Kapitel 5 und Abbildung 7) auch das ESR-Spektrum des Benzylradikals beobachten kann. Dies ist in Abbildung 23a dargestellt. Abbildung 23b zeigt zur Identifizierung das Spektrum, wie es während der Photolyse einer 0.01 Mol l^{-1} Lösung von Dibenzylketon in Toluol beobachtet wird, wobei durch α -Spaltung und anschliessende rasche Decarbonylierung Benzylradikale entstehen [20,44]. Die Spektren in Abbildung 23a und b sind absolut identisch. Die zusätzlichen, in Abbildung 23a mit o bezeichneten Linien sind ^{13}C -Sateliten des *t*-Butylradikals zuzuordnen, und ESR-Signale von weiteren Radikalen können nicht festgestellt werden. Quantitative Produktanalysen mit GC/MS [102,111] haben ebenfalls eindeutig gezeigt, dass *t*-Butylradikale ausschliesslich durch die Reaktion (109) mit Toluolen reagieren und dass Abstraktionen von Ringprotonen oder die Addition an den aromatischen Ring zu einem Cyclohexadienylradikal nicht stattfinden. Ein Vergleich der Intensitäten des *t*-Butyl- und des Benzylradikals in Abbildung 23a zeigt jedoch deutlich, dass die Abstraktionsreaktion nur zu einem sehr geringen Anteil stattfindet und der grösste Teil der *t*-Butylradikale (> 90%) durch Selbsttermination wegreagiert.

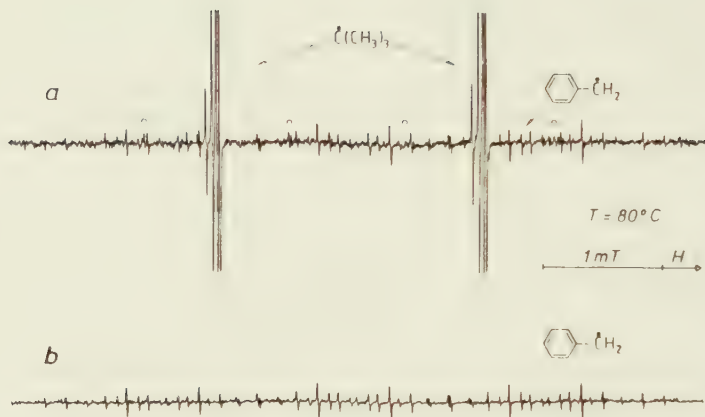
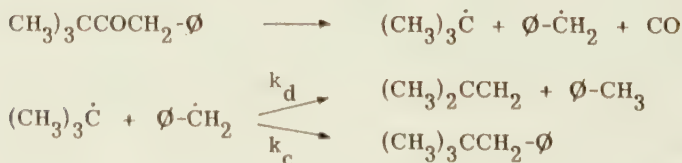


Abb. 23: ESR-Spektren freier Radikale während der Photolyse von

- a) Di-*t*-Butylketon in Toluol (*t*-Butyl- und Benzylradikale).
 $\circ = {}^{13}\text{C}$ -Sateliten des *t*-Butylradikals.
- b) Dibenzylketon in Toluol (Benzylradikale).

Das Verhältnis von Disproportionierung zu Kombination für das *t*-Butyl- und das Benzylradikal, das Pryor zu $k_d/k_c = 0.008$ bestimmt hat, wurde durch Photolyse von Benzyl-*t*-Butylketon überprüft, wobei die folgenden Reaktionen ablaufen:

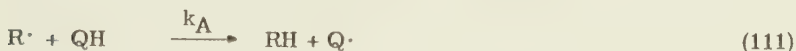
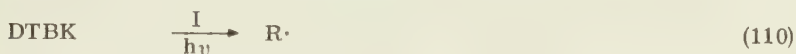


Durch gaschromatographische Bestimmung der Produkte Isobuten, Toluol und Neopentylbenzol wurde $k_d/k_c = 0.4$ erhalten. Dieser Wert stimmt

gut mit dem k_d/k_c -Verhältnis ähnlicher Radikale überein, z.B. ist $k_d/h_c = 3$ für das t-Butylradikal [63].

6.3. Kinetik

Die Reaktionen, die bei der Photolyse von Di-t-Butylketon in Toluol ablaufen, lassen sich näherungsweise durch das folgende kinetische Schema wiedergeben:



k_A ist die Geschwindigkeitskonstante der nach 2.Ordnungskinetik verlaufenden Abstraktionsreaktion ($\text{R}\cdot$ = t-Butylradikal, $\text{Q}\cdot$ = Benzylradikal). Es wird angenommen, dass alle Selbst- und Kreuzterminationen des t-Butyl- und des Benzylradikals mit der gleichen Geschwindigkeit ablaufen, was gerechtfertigt ist, da verschiedene Arbeiten gezeigt haben, dass diese und ähnliche Reaktionen diffusionskontrolliert verlaufen [20, 27, 62] (vgl. 5.3.). Unter der Annahme, dass die Toluolkonzentration $[\text{QH}]$ = konstant bleibt, (was bei Durchführung der Reaktion in reinem Toluol bei wenigen Prozent Umsatz an Di-t-Butylketon sicher gewährleistet ist) lassen sich die Reaktionen (111) und (112) des t-Butylradikals in einen Anteil pseudo-1.Ordnung (111) und einen Anteil 2.Ordnung (112) aufteilen. Damit lassen sich die in der Dunkelperiode der intermittierenden Bestrahlung beobachteten Zerfallskurven des t-Butylradikals analog nach der in Kapitel 3 und 4 beschriebenen Methode nach Gleichung

chung (35) auswerten, und man erhält durch Analyse der experimentellen Zerfallskurve die gesuchten Lebensdauern 1.- bzw. 2.Ordnung τ_1 bzw. τ_2 .

In Abbildung 24 ist eine typische Zerfallskurve wiedergegeben, die durch Summation von 100 000 einzelnen Zerfällen während der intermittierenden Bestrahlung einer Lösung von 2 Vol-% Di-*t*-Butylketon in reinem Toluol (9.12 Mol l^{-1}) bei $T = 48^\circ$ erhalten wurde. Gemessen wurde die Zerfallskurve an der ESR-Linie $K = 3/2$, $M = -1/2$ des 2.Ordnungsspektrums des *t*-Butylradikals. Aus Abbildung 23 ist ersichtlich, dass diese Linie von keiner Linie des Benzylradikals überlagert wird, was die Zerfallskurve des *t*-Butylradikals stören würde.

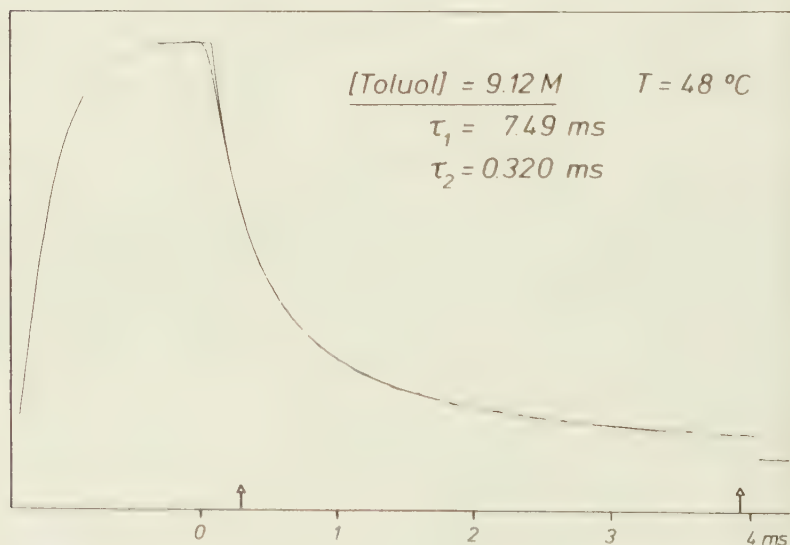


Abb. 24: Zeitabhängigkeit der Konzentration des *t*-Butylradikals in Toluol. Analyse nach gemischter Kinetik nach Gleichung (35).

Ebenfalls eingezeichnet ist in Abbildung 24 die nach Gleichung (35) angepasste Zerfallskurve mit den Parametern $\tau_1 = 7.49$ ms und $\tau_2 = 0.320$ ms. Abgesehen von geringen Verzerrungen zu Beginn des Zerfalls (Filterzeitkonstante, Halbschattenfehler, vgl. Kap. 5.4.1.) ist die Uebereinstimmung der beiden Kurven ausgezeichnet. Die Tatsache, dass $\tau_1 \gg \tau_2$ ist, bedeutet, dass nur ein geringer Anteil der t-Butylradikale von $\sim 4.3\%$ ($\tau_2/\tau_1 = 0.043$) nach pseudo-1.Ordnung reagiert. Dies ist in Uebereinstimmung mit dem Intensitätsverhältnis der ESR-Spektren des t-Butyl- und des Benzylradikals in Abbildung 23.

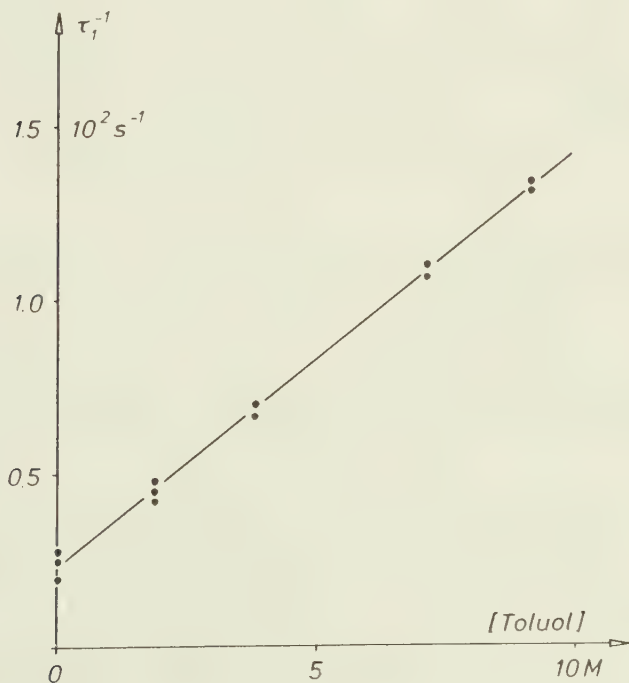


Abb. 25: Pseudo-1.Ordnungsauftragung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von t-Butylradikalen mit Toluol.

Nach Gleichung (37) wird eine lineare Abhängigkeit von τ_1^{-1} von der Toluolkonzentration erwartet. Dies wird durch die Messung der Lebensdauern τ_1 in verschiedenen Gemischen von Cyclohexan und Toluol überprüft. Das Resultat ist in Abbildung 25 dargestellt. Für Toluolkonzentrationen $1.9 < [\text{QH}] < 9.1 \text{ Mol l}^{-1}$ erhält man einen einwandfrei linearen Verlauf, der allerdings nicht wie nach (37) erwartet, durch den Nullpunkt geht, sondern die τ_1^{-1} -Achse bei $\sim 20 \text{ s}^{-1}$ schneidet. Messungen in reinem Cyclohexan bestätigen, dass dieser geringe Anteil von $\tau_1 \simeq 50 \text{ ms}$ durch Reaktionen von t-Butylradikalen mit Cyclohexan oder mit darin enthaltenen Verunreinigungen hervorgerufen wird. Aus diesem Grund kann die Reaktionskonstante der Abstraktion nicht aus der Steigung der Geraden in Abbildung 25 bestimmt werden (vgl. Kap. 5.4.2. und Abbildung 20). Eine analoge Messung ist auch für Mesitylen durchgeführt worden und ist in Abbildung 26 dargestellt. Die gute Linearität der Konzentrationsabhängigkeit von τ_1^{-1} schliesst jedoch in beiden Fällen Konzentrationseffekte auf die Geschwindigkeitskonstante pseudo-1. Ordnung aus und erlaubt die Bestimmung von k_A im reinen Substrat.

Eine besondere experimentelle Schwierigkeit ergibt sich aus dem kleinen Wert der Abstraktionskonstanten k_A für die Reaktion von t-Butylradikalen mit Toluol. Aus der mittleren Lebensdauer 1. Ordnung von $\tau_1 = 7.60 \text{ ms}$ und der Toluolkonzentration $[\text{QH}] = 9.12 \text{ Mol l}^{-1}$ erhält man nach (37) $k_A = 14.2 \text{ l Mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Andererseits existiert eine grosse Zahl von Radikal-Molekül-Reaktionen mit Geschwindigkeitskonstanten von 10^4 bis $10^5 \text{ l Mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, z.B. Additionen an Doppelbindungen, Abstraktionen von Aldehyd-Protonen, etc. Dies bedeutet, dass von solchen Verunreinigungen, die 1 000 bis 10 000 Mal schneller mit Radikalen reagieren als Toluol, bereits kleinste Mengen in der Grössenordnung von 0.1‰ bis 1‰ genügen, um den gleichen 1. Ordnungsanteil zu bewirken, wie konzentriertes Toluol selber. Aus diesem Grund müssen die Toluole ausserordentlich sorgfältig gereinigt werden [57,114] (vgl. Kapitel 4.6.), damit nicht durch Nebenreaktionen mit schnell reagierenden Verunreinigungen eine zu hohe Geschwindigkeitskonstante k_A vorgetäuscht wird.

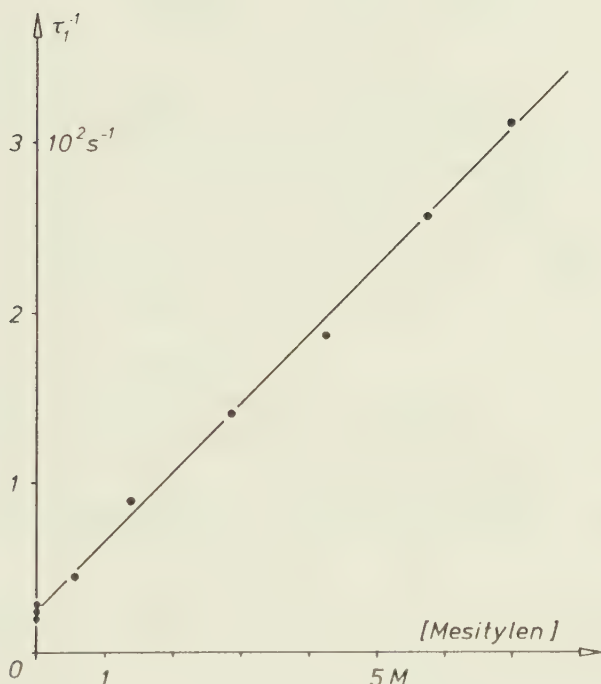


Abb. 26: Pseudo-1. Ordnungsauftragung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von t-Butylradikalen mit Mesitylen.

Um solche Fehler mit grosser Wahrscheinlichkeit ausschliessen zu können, wurden Toluole verschiedener Hersteller und verschiedener Reinheitsgrade verwendet, da angenommen werden kann, dass diese sich im Gehalt an allenfalls vorhandenen störenden Verunreinigungen unterscheiden und folglich verschiedene τ_1 -Werte ergeben würden.

Zudem wurde von jedem verwendeten Toluol eine bestimmte Menge ($\sim 150 \text{ ml}$) durch sorgfältige Spaltrohrkolonnen-Destillation [58] voll-

ständig in ca. 6-8 Fraktionen aufgeteilt und jede zur Bestimmung der Lebensdauer τ_1 eingesetzt. In Tabelle 6.3 ist das Resultat dieser Ueberprüfung am Beispiel von m-Chlortoluol dargestellt.

Substanz, Reinheit	τ_1 [ms]	N
Hersteller I, Charge I	5.63 ± 0.19	6
Hersteller I, Charge I	5.70	2
Hersteller I, Charge I		
Fraktion 1	5.85	2
" 2	5.86 ± 0.2	3
" 3	6.21	1
" 4	5.83 ± 0.1	3
" 6	5.78 ± 0.07	3
Hersteller II	5.72 ± 0.08	3

Tabelle 6.3 1.Ordnungs-Lebensdauern von t-Butylradikalen in verschiedenen m-Chlortoluolen (N = Anzahl der Einzelmessungen).

Die insgesamt 23 Messungen in Tabelle 6.3 ergeben einen Mittelwert $\tau_1 = (5.82 \pm 0.2)$ ms. Die Beobachtung, dass sich alle Werte innerhalb einer sehr engen Streubreite bewegen, lässt mit einiger Sicherheit den Schluss zu, dass sie nicht durch unerwünschte Nebenreaktionen verfälscht worden sind.

Aehnliche Kontrollexperimente wurden für alle anderen Toluole durchgeführt, wobei in einigen Fällen tatsächlich ein zu kleiner Wert von τ_1 mit einer bestimmten Verunreinigung in Zusammenhang gebracht werden konnte.

Wie in Abbildung 23a gezeigt, ist unter gewissen Bedingungen während der Photolyse von Di-t-Butylketon in reinem Toluol ESR-spektroskopisch auch das Benzylradikal beobachtbar. Es wurde deshalb versucht, mit Hilfe der zeitaufgelösten ESR-Spektroskopie auch die zeitliche Aenderung der Konzentration des Benzylradikals zu verfolgen. In Abbildung 27a ist eine Zerfallskurve des Benzylradikals bei $T = 80^\circ$ in

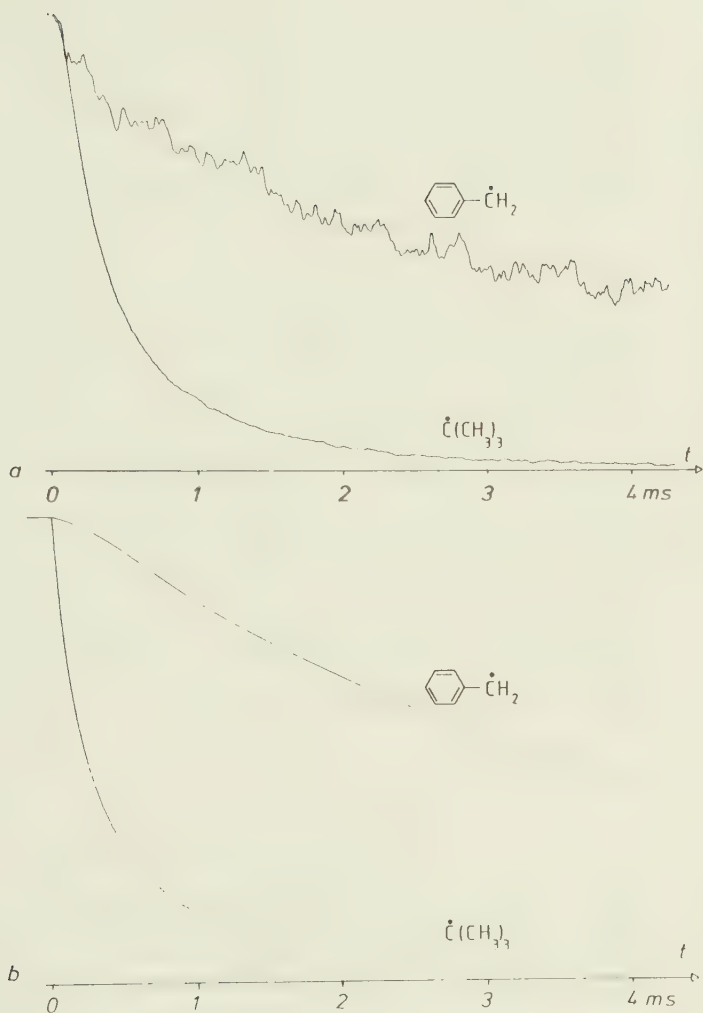


Abb. 27: Zeitabhängigkeit der Konzentration des t-Butylradikals bzw. des Benzylradikals in Toluol.

a) experimentelle Kurve

b) berechnete Kurve

Toluol, zusammen mit der unter gleichen Bedingungen aufgenommenen Zerfallskurve des t-Butylradikals, wiedergegeben. Die Benzylzerfallskurve entspricht der Summation von 1'100'000 Einzelzerfällen. Obwohl die Kurve als Folge der geringen Intensität des Benzylspektrums stark verrauscht ist, ist deutlich zu erkennen, dass die Konzentration der Benzylradikale während der Dunkelperiode lediglich auf ca. 40% der Anfangskonzentration abnimmt, während die Konzentration des t-Butylradikals auf ca. 1% des stationären Wertes abfällt. Dieses Verhalten wird auch auf Grund der in Kapitel 3 hergeleiteten kinetischen Gleichungen erwartet: In Abbildung 27b sind die nach den Gleichungen (35) und (36) berechneten Zerfallskurven eingezeichnet. Die Uebereinstimmung der Zerfallskurven ist für das Benzylradikal zwar nicht vollständig, da es sich nur um eine näherungsweise Berechnung auf Grund eines für das Benzylradikal unvollständigen Reaktionsschemas (z.B. wurde die Bildung von Semibenzolen vernachlässigt) und nicht um eine echte Least-Squares-Anpassung handelt. Der qualitative Verlauf, insbesondere der unvollständige Zerfall während der Dunkelperiode, wird jedoch durch die berechnete Kurve sehr gut wiedergegeben. Allerdings ist die horizontal verlaufende Induktionsperiode zu Beginn der Dunkelperiode in der experimentellen Kurve nicht sehr deutlich zu erkennen.

6.4. Resultate

Die Lebensdauern τ_1 und die daraus nach (37) berechneten Geschwindigkeitskonstanten k_A der H-Abstraktion sind für die Reaktion des t-Butylradikals mit 11 verschiedenen substituierten Toluolen gemessen worden und in Tabelle 6.4 zusammengestellt. Für meta- bzw. para-Xylol und für Mesitylen sind die kinetischen Konstanten entsprechend der Anzahl der Reaktionsmöglichkeiten (Anzahl CH_3 -Gruppen am aromatischen Ring) statistisch korrigiert.

Substituent	σ	Anzahl Messungen	τ_1 [ms]	k_A [l Mol ⁻¹ s ⁻¹]	$\log k_A/k_A^0$	$\log k_A/k_A^0$ 1)
p-t-Butyl	-0.20	10	10.13 $\pm$ 0.67	17.7 $\pm$ 1.2	0.09 $\pm$ 0.07	-0.12
p-CH ₃	-0.17	10	4.47 $\pm$ 0.21	14.2 $\pm$ 0.7	-0.01 $\pm$ 0.06	-0.14
m, m' -CH ₃	-0.14	13	3.21 $\pm$ 0.15	14.9 $\pm$ 0.7	0.01 $\pm$ 0.06	-0.10
m-CH ₃	-0.07	20	4.23 $\pm$ 0.16	15.0 $\pm$ 0.6	0.016 $\pm$ 0.005	-0.12
-	0	37	7.60 $\pm$ 0.24	14.4 $\pm$ 0.5	0	0
p-F	0.062	8	8.09 $\pm$ 0.32	14.1 $\pm$ 0.6	-0.01 $\pm$ 0.05	-
p-Cl	0.23	8	4.29 $\pm$ 0.18	28.5 $\pm$ 1.2	0.3 $\pm$ 0.03	0.02
m-F	0.34	7	6.33 $\pm$ 0.26	18.0 $\pm$ 0.7	0.10 $\pm$ 0.05	-
m-Cl	0.37	23	5.82 $\pm$ 0.20	20.9 $\pm$ 0.7	0.16 $\pm$ 0.05	0.15
m, p-Cl	0.60	9	3.56 $\pm$ 0.10	37.3 $\pm$ 1.0	0.41 $\pm$ 0.04	0.19
p-CN	0.66	10	2.62 $\pm$ 0.09	47.2 $\pm$ 1.7	0.51 $\pm$ 0.05	0.36

1) nach [102], T = 80°

Tabelle 6.4 Geschwindigkeitskonstanten für die H-Abstraktion von substituierten Toluolen durch t-Butyl-
radikale. T = 48 + 2)°

Für mehrfachsubstituierte Toluole wurden die σ -Werte durch Summation der σ -Werte der einzelnen Substituenten berechnet.

Die Auswahl der Substituenten wurde wesentlich durch die Bedingung eingeschränkt, dass die t-Butylradikale nur an der CH_3 -Gruppe abstrahieren und nicht mit den Substituenten reagieren oder an den aromatischen Ring addieren dürfen. Dadurch werden Substituenten, die infolge betragsmässig grosser σ -Werte interessant wären, wie zum Beispiel m- und p-Toluidin, Phenole, Nitrobenzole, Acetophenon etc., für die Messungen ausgeschlossen. Die schliesslich zur Verfügung stehenden substituierten Toluole (vgl. Tabelle 6.4) umfassen deshalb nur einen relativ kleinen Bereich von $\Delta \sigma = 0.86$.

Um zu prüfen, ob die gemessenen Abstraktionskonstanten nach Gleichung (95) korreliert werden können, wurde in einer graphischen Darstellung (Abbildung 28) $\log k_A/k_A^0$ gegen σ aufgetragen. Diese Hammett- σ - ρ -Auftragung ergibt durch lineare Regression $\rho = 0.54 \pm 0.1$ mit einem Kor-

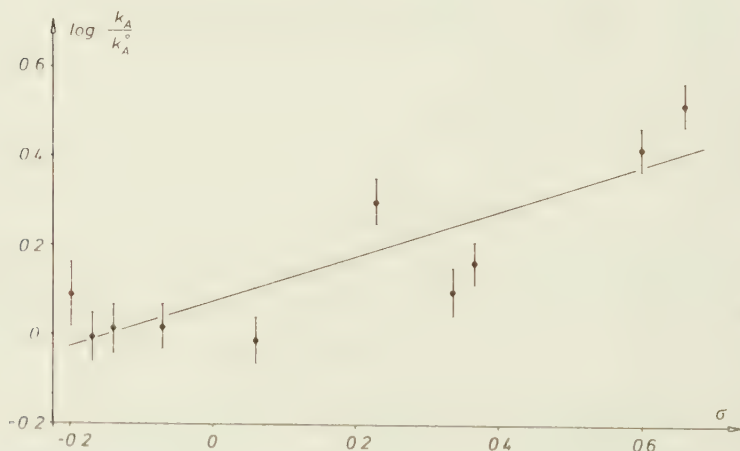


Abb. 28: Hammett- σ - ρ -Auftragung für die Reaktion von t-Butylradikalen mit substituierten Toluolen.

relationskoeffizienten von $r = 0.88$. Der Wert $k_A = 14.4 \text{ l Mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für unsubstituiertes Toluol ($\sigma = 0$) wurde dabei nicht berücksichtigt, um nicht zum vornherein eine Hammett-Korrelation, die definitionsgemäss die Ordinate bei 0 schneidet, zu implizieren. Wird die lineare Auftragung unter Berücksichtigung des Wertes für Toluol durch den Nullpunkt gezwungen, ergibt sich $\rho = 0.64 \pm 0.9$ und ein Korrelationskoeffizient $r = 0.913$. Trotz besserer Korrelation ist dieses Vorgehen, obwohl andernorts häufig angewandt, nicht korrekt.

Da in der vorliegenden Arbeit absolute Geschwindigkeitskonstanten k_A gemessen und nicht nur die Verhältnisse k_A/k_A^0 bestimmt wurden, lässt sich auch $\log k_A$ direkt gegen σ auftragen, was in Abbildung 29 dargestellt ist. Damit lässt sich aus der Steigung wiederum der ρ -Wert be-

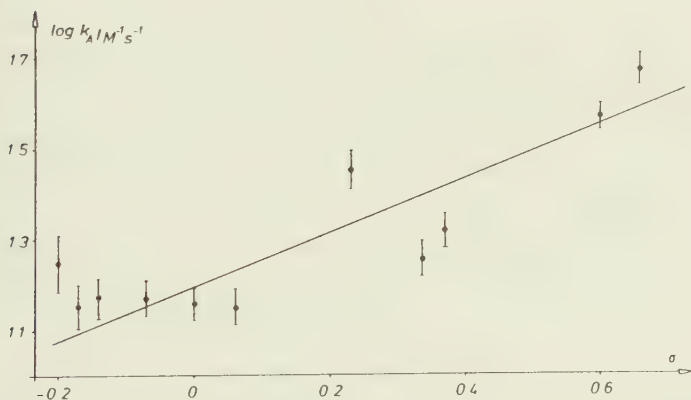


Abb. 29: Absolute Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von t-Butylradikalen mit substituierten Toluolen.

stimmen und die Hammett Beziehung kann folgendermassen formuliert werden:

$$\log k_A / \text{l Mol}^{-1} \text{s}^{-1} = (1.19 \pm 0.03) + (0.59 \pm 0.09) \cdot \sigma \quad (113)$$

Dies entspricht einem Wert $q = (0.59 \pm 0.09)$ bei einem Korrelationskoeffizienten $r = 0.904$.

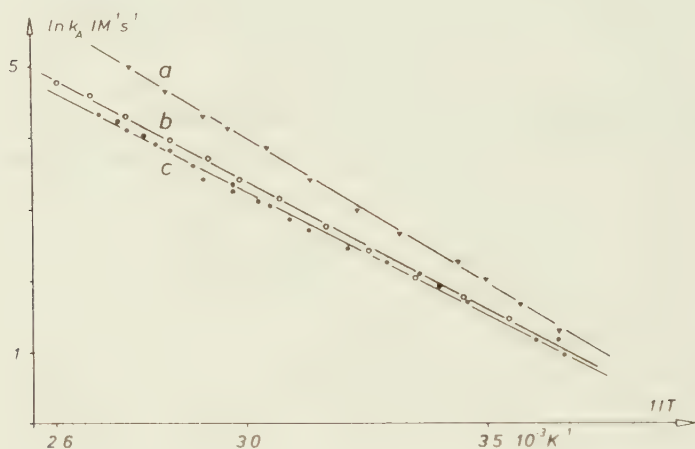


Abb. 30: Arrheniusauftragung der Reaktionskonstanten von t-Butylradikalen mit

- a) m-Cl-Toluol (▽)
- b) p-t-Butyltoluol (○)
- c) Toluol (●)

Für Toluol, m-Chlortoluol und p-t-Butyltoluol wurden die Geschwindigkeitskonstanten der Abstraktion auch als Funktion der Temperatur im Bereich $0 < T < 110^\circ$ bestimmt. In Abbildung 30 sind diese Daten als Arrheniusdarstellungen wiedergegeben. Daraus lassen sich die folgenden Aktivierungsparameter bestimmen:

Substrat	E_A [kcal Mol ⁻¹]	$\log A / \text{l Mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
Toluol	6.87 ± 0.10	5.91 ± 0.16
m-Chlortoluol	8.04 ± 0.10	6.99 ± 0.16
p-t-Butyltoluol	7.11 ± 0.10	6.14 ± 0.14

Tabelle 6.5 Aktivierungsparameter für die Reaktion von t-Butylradikalen mit substituierten Toluolen.

6.5. Diskussion

Die Beurteilung von Abbildung 28 und 29 zeigt unmittelbar, dass die lineare Korrelation nach Hammett (95) für die Reaktion von t-Butylradikalen mit substituierten Toluolen nur näherungsweise erfüllt ist. Für Toluole mit $\sigma < 0.23$ sind alle Werte von k_A innerhalb der Fehlergrenzen gleich gross. Für Substituenten mit $\sigma > 0.23$, d.h. mit stark elektronenziehenden Eigenschaften, steigt jedoch k_A eindeutig mit zunehmendem Wert von σ . Der durch Korrelation aller Messpunkte erhaltene Wert von $\rho = 0.59$ bei 48° ist vergleichbar mit dem kürzlich von Pryor bestimmten Wert von $\rho = 0.50$ bei 80° [102].

Berechnet man jedoch aus den Aktivierungsparametern Tabelle 6.5 die Temperaturabhängigkeit von ρ , so erhält man z.B. für m-Chlortoluol die in Tabelle 6.6 dargestellten Werte.

$T[^\circ]$	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
ρ	0.38	0.47	0.55	0.63	0.70	0.77	0.84	0.90	0.95	1.0	1.1

Tabelle 6.6 Berechnete Temperaturabhängigkeit von ρ für m-Chlortoluol.

Im Gegensatz zu den Messungen von Pryor bei $T = -30^{\circ}$ [101] und $T = 80^{\circ}$ [102] widerspiegelt Tabelle 6.6 eine Zunahme von ρ mit steigender Temperatur, was nach der Theorie des Uebergangszustands und der Hammett- σ ρ -Beziehung nicht erwartet wird. Allerdings enthält Tabelle 6.6 lediglich die Daten für ein einziges substituiertes Toluol. Um genauere Aussagen über den Einfluss polarer Effekte auf die Abstraktionsreaktion von substituierten Toluolen machen zu können, müssen die Temperaturabhängigkeiten von ρ für weitere substituierte Toluole gemessen werden [115].

Gesichert ist jedoch auf Grund der bisherigen Messungen, dass t-Butylradikale mit stark elektronenziehend substituierten Toluolen ($\sigma > 0.23$) schneller reagieren als mit neutral substituierten, was die Elektronen-Donor-Eigenschaften dieses Radikals und seinen nukleophilen Charakter belegen. Die nukleophilen Eigenschaften des t-Butylradikals werden auch durch die in Kapitel 5 beschriebenen Resultate der Reaktion mit Chloroform, sowie durch eine Reihe weiterer Arbeiten [11,102,116-121] bestätigt.

Beispielsweise haben Minisci und Mitarbeiter festgestellt, dass t-Butylradikale an Pyridine, die in Position 3 substituiert sind, ausschliesslich in Stellung 6 an den Ring addieren und dass für diese Reaktion die Reaktionskonstante $\rho = + 5.5$ beträgt [117].

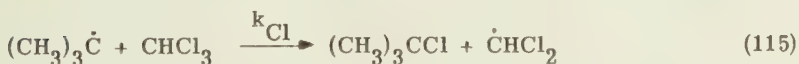
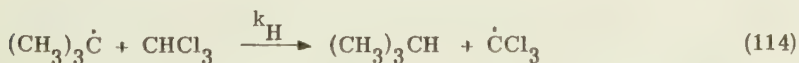
Ebenso ist der kleine Wert des Ionisationspotentials des t-Butylradikals ein Hinweis auf seinen nukleophilen Charakter.

Versuche, die experimentellen Geschwindigkeitskonstanten nach anderen theoretischen Modellen als der Hammett-Gleichung, zum Beispiel nach einem Vorschlag von Afanas'ev [122,123] zu korrelieren, haben nicht zum Erfolg geführt und wesentlich schlechtere Korrelationen ergeben als in Abbildung 28 und 29.

7. ZUSAMMENFASSUNG UND ABSCHLIESSENDE BEMERKUNGEN

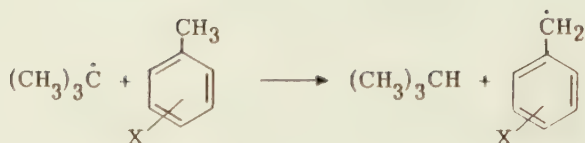
Nachdem die Methode der zeitaufgelösten ESR-Spektroskopie in der Vergangenheit vorwiegend zum Studium von Selbstterminationsreaktionen freier Radikale in Lösung, sowie von Spin-Polarisationsphänomenen eingesetzt wurde, wird in der vorliegenden Arbeit gezeigt, dass die Methode auch zur Messung von kinetischen Konstanten von Radikal-Molekül-Reaktionen angewandt werden kann.

Nach einem Ueberblick über die wenigen bisher in der Literatur vorhandenen Arbeiten, die die zeitaufgelöste ESR-Spektroskopie auf Radikal-Molekül-Reaktionen angewandt haben (Kapitel 2), werden die theoretischen Gleichungen zur Auswertung von Zerfallskurven nach gemischter Kinetik 1. - und 2. Ordnung hergeleitet (Kapitel 3). Im Kapitel 4 wird die experimentelle Anordnung beschrieben, die zur Messung genügend rauschfreier Kurven notwendig ist. In den Kapiteln 5 und 6 wird gezeigt, wie sich mit Hilfe der zeitaufgelösten ESR-Spektroskopie absolute Geschwindigkeitskonstanten der Abstraktionsreaktion des t-Butylradikals von Chloroform



$$\log (k_{\text{H}} + k_{\text{Cl}}) / 1 \text{ Mol}^{-1} \text{ s}^{-1} = (8.41 \pm 0.14) - \frac{8.12 \pm 0.18}{2.303 \cdot \text{RT}} \quad (116)$$

sowie der Reaktion des t-Butylradikals mit substituierten Toluolen in Lösung



bestimmt werden kann. Aus einer Hammett- σ -q-Auftragung der kinetischen Konstanten der Reaktionen (117) resultiert für die Reaktionskonstante $q = 0.59 \pm 0.09$ und die Geschwindigkeitskonstanten der Abstraktion lassen sich darstellen als

$$\log k_A / \text{l Mol}^{-1} \text{s}^{-1} = (1.19 \pm 0.03) + (0.59 \pm 0.09) \cdot \quad (118)$$

Prinzipiell kann die beschriebene Methode jedoch ohne weiteres auch auf eine Reihe anderer Reaktionen freier Radikale mit Molekülen angewandt werden. Voraussetzung dazu ist, dass diese Reaktionen nach einer Kinetik 1.Ordnung (z.B. Umlagerungen oder Fragmentierungsreaktionen) oder nach pseudo-1.Ordnung (z.B. Additionsreaktionen an Doppelbindungen) ablaufen.

Mit den heute in der ESR-Spektroskopie angewandten Methoden und Reaktionssystemen lassen sich in vielen Fällen Radikal-Erzeugungsraten von $I \simeq 10^{-3} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ohne weiteres erreichen [124]. Geschwindigkeitskonstanten für die Selbsttermination freier Radikale in Lösung verlaufen meist diffusionskontrolliert und liegen für niederviskose Lösungen im Bereich $5 \cdot 10^8 \leq k_t \leq 2 \cdot 10^{10} \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [19-23]. Das ergibt eine stationäre Radikalkonzentration in der ESR-Cavity von $2 \cdot 10^{-7} \leq [\text{R}\cdot]_0 > 1.5 \cdot 10^{-6} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Sofern das Aufspaltungsmuster nicht zu kompliziert ist, lässt sich das Radikal $\text{R}\cdot$ unter diesen Umständen ESR-spektroskopisch mit genügendem Signal/Rausch-Verhältnis beobachten und zeitaufgelöst verfolgen. Die Zeitkonstante τ_2 der 2.Ordnungs-Termination liegt damit zwischen 0.2 und 15 ms. Als Folge der apparativ

limitierten Zeitauflösung des Spektrometers liegt die untere Grenze der Lebensdauer 1.Ordnung bzw. pseudo-1.Ordnung bei ~ 0.2 ms. Die obere Grenze von τ_1 ist gegeben durch den minimalen Anteil der Reaktion 1.Ordnung, der neben der Reaktionen 2.Ordnung noch feststellbar ist. Dieser Anteil liegt nach den Erfahrungen dieser Arbeit bei $\tau_1/\tau_2 \simeq 100$, d.h. bei einem Anteil 1.Ordnung von ca. 1%. Für Reaktionen 1.Ordnung liegt damit der Bereich der mit der Methode zugänglichen Konstanten 1.Ordnung bei $1 \leq k \leq 5 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$. Für pseudo-1.Ordnungsreaktionen ergibt sich durch die Möglichkeit, die Substratkonzentration in vielen Fällen zwischen 0.1 und 10 Mol l^{-1} variieren zu können, ein etwas grösserer Bereich von $0.1 \leq k \leq 5 \cdot 10^4 \text{ l Mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

8. LITERATUR

- [1] J.C. Bevington, "Radical Polymerisation", Academic Press, London, 1961.
- [2] C.H. Bamford, W.G. Barb, A.D. Jenkins und P.F. Onyons, "The Kinetics of Vinyl Polymerisation by Radical Mechanism", Butterworth, London, 1958.
- [3] H.-G. Heine, H.J. Rosenkranz und H. Rudolph, *Angew. Chemie*, 84, 1032 (1972).
- [4] H.U. Dütsch, Proceedings of the joint Symposium on Atmospheric Ozone of IOC and ICACGP in Dresden, 10, 21 (1977).
- [5] H.U. Dütsch, *Adv. Geophys.*, 15, 220 (1971).
- [6] K.U. Ingold, in "Free Radicals", J.K. Kochi, Ed., Wiley, New York, 1973.
- [7] H. Schuh, E.J. Hamilton, Jr., H. Paul und H. Fischer, *Helv. Chim. Acta*, 57, 2011 (1974).
- [8] H. Schuh und H. Fischer, *Int. J. Chem. Kinetics*, 8, 341 (1976).
- [9] E.J. Hamilton, Jr. und H. Fischer, *J. Phys. Chem.*, 77, 722 (1973).
- [10] M.L. Poutsma, in "Free Radicals", J.K. Kochi, Ed., Wiley, New York, 1973.
- [11] H.R. Dütsch und H. Fischer, *Int. J. Chem. Kinetics*, 13, 527 (1981).
- [12] H.R. Dütsch und H. Fischer, *Int. J. Chem. Kinetics*, 14, 195 (1982).
- [13] G.M. Burnett und H.W. Melville, "Technique of Organic Chemistry", VII, 1107 (1963).
- [14] L.F. Phillips, *Prog. in Reaction Kinetics*, 7, 83 (1975).
- [15] R.O.C. Norman, *Pure and Appl. Chem.*, 51 (5), 1009 (1979).
- [16] R.O.C. Norman, *Chem. Soc. Review*, 8 (1), 1 (1979).
- [17] D. Griller und K.U. Ingold, *Acc. Chem. Res.*, 13, 317 (1980).
- [18] D. Griller und K.U. Ingold, *Acc. Chem. Res.*, 13, 193 (1980).
- [19] P. Schmid, D. Griller und K.U. Ingold, *Int. J. Chem. Kinetics*, 11, 333 (1979).
- [20] M. Lehni, H. Schuh und H. Fischer, *Int. J. Chem. Kinetics*, 11, 705 (1979) und darin enthaltene Zitate.
- [21] P.B. Ayscough und G. Lambert, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 2481 (1978).

- [22] A.J. Elliot, K.L. Egan und J.K.S. Wan, J.Chem. Soc., Faraday Trans. I, 2111 (1978).
- [23] J.E. Bennett und R. Summers, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1504 (1977).
- [24] P. Neta, Adv. Phys. Org. Chem., 12, 224 (1976).
- [25] F.W. Willets, Progr. Reaction Kinetics 5, 51 (1971).
- [26] E.J. Land, Progr. Reaction Kinetics, 3, 369 (1965).
- [27] C. Huggenberger und H. Fischer, Helv. Chim. Acta, 64, 338 (1981).
- [28] C. Huggenberger, J. Lipscher und H. Fischer, J. Phys. Chem., 84, 3467 (1980).
- [29] H. Paul, Int. J. Chem. Kinetics, 11, 495 (1979).
- [30] P. Burkhard, Dissertation Universität Zürich, in Vorbereitung.
- [31] A.D. Trifunac, in "Time Domain ESR", L. Kevan und R.N. Schwartz, Ed., John Wiley, 1979.
- [32] R.W. Fessenden, J. Phys. Chem., 68, 1508 (1964).
- [33] A.D. Trifunac, J.R. Norris und R.G. Lawler, J. Chem. Phys., 71, 4380 (1979), und darin enthaltene Zitate.
- [34] R.W. Atkins, K.A. McLauchlan und A.F. Simpson, J. Phys., 3, 547 (1970).
- [35] A.R. McIntosh und J.R. Bolton, J. Mag. Resonance, 32, 167 (1978).
- [36] H. Krohn, Dissertation, Freie Universität Berlin, 1978.
- [37] D. Griller und K.U. Ingold, Int. J. Chem. Kinetics, 6, 453 (1974).
- [38] G. Brunton, H.C. McBay und K.U. Ingold, J. Am. Chem. Soc., 99, 4447 (1977).
- [39] K.Y. Choo und P.P. Gaspar, J. Am. Chem. Soc., 96, 1284 (1974).
- [40] P.P. Gaspar, A.D. Haizlip und K.Y. Choo, J. Am. Chem. Soc., 94, 9032 (1972).
- [41] R.W. Fessenden und N.C. Verma, Disc. Faraday Soc., 63, 104 (1977).
- [42] N.C. Verma und R.W. Fessenden, J. Chem. Phys., 65, 2139 (1976).
- [43] H. Paul und C. Segaud, Int. J. Chem. Kinetics, 12, 637 (1980).
- [44] H. Paul und H. Fischer, Helv. Chim. Acta, 56, 1575 (1973).
- [45] H.H. Itzel, Dissertation, Universität Zürich, 1976.

- [46] H. Paul, T. Kaiser und H. Fischer, Rev. Scient. Instr., in Vorbereitung.
- [47] T. Kaiser, L. Grossi und H. Fischer, Helv. Chim. Acta, 61, 223 (1978).
- [48] M. Kasha, J. opt. Soc. America, 38, 929 (1948).
- [49] M. Lehni, Dissertation, Universität Zürich, in Vorbereitung.
- [50] B.L. van der Waerden, "Mathematische Statistik", Springer, Berlin, 1971.
- [51] C. Daniel und F.S. Wood, "Fitting Equations to Data", Wiley Interscience, 1971.
- [52] D.W. Marquardt, J. Soc. Ind. Appl. Math., 11, 431 (1963).
- [53] P.R. Bevington, "Data Reduction and Error Analysis", McGraw Hill, New York, 1969.
- [54] Laut einer persönlichen Mitteilung von Daniel S. Leniart, Varian Instrument Division, Palo Alto, geht der Vorschlag zum Einbau eines Mikrowellenverstärkers in ein ESR-Spektrometer auf eine Idee von Jake, 1975, zurück (genaues Zitat unbekannt).
- [55] U. Thietze und Ch. Schenk, "Halbleiterschaltungstechnik", Springer Verlag, Berlin, 1980.
- [56] H. Lewis, und H. Hünecke, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 59, 510 (1926).
- [57] G. Hesse und H. Schildknecht, Angew. Chemie, 67, 737 (1955).
- [58] W.G. Fischer, Fette, Seifen, Anstrichmittel, 72, 444 (1970).
- [59] N.C. Yang, E.D. Feit, M.M. Hui, N.J. Turro und J.C. Dalton, J. Am. Chem. Soc., 92, 6974 (1970).
- [60] B. Blank, A. Henne und H. Fischer, Helv. Chim. Acta, 57, 920 (1974).
- [61] S.A. Weiner und G.S. Hammond, J. Am. Chem. Soc., 91, 986 (1969).
- [62] H. Schuh und H. Fischer, Helv. Chim. Acta, 61, 2130 (1978).
- [63] H. Schuh und H. Fischer, Helv. Chim. Acta, 61, 2463 (1978).
- [64] B. Blank, Dissertation, Universität Zürich, 1973.
- [65] I. Carmichael und H. Paul, Chem. Phys. Lett., 67, 519 (1979).
- [66] P.G. Frith und K.A. Mc Lauchlan, J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 72, 87 (1976).
- [67] A. Hudson und H.A. Hussain, Mol. Phys., 16, 199 (1969).
- [68] J. Cooper, A. Hudson und R.A. Jackson, Mol. Phys., 23, 209 (1972).

- [69] J.A. den Hollander, R. Kaptein, und P.A.T.M. Brand, Chem. Phys. Lett., 10, 430 (1971).
- [70] R. Kaptein, J. Am. Chem. Soc., 94, 6251 (1972).
- [71] R. Kaptein und L.J. Oosterhoff, Chem. Phys. Letters, 4, 195 (1969).
- [72] R. Kaptein, Chem. Comm. 732 (1971).
- [73] A. Henne, Dissertation, Universität Zürich, 1975.
- [74] Landolt-Börnstein, New Series, Group II, vol. 9b, H. Fischer und K.-H. Hellwege, Eds., Springer, Berlin, 1977.
- [75] I.D. Clark und R.P. Wayne, in "Comprehensive Chemical Kinetics", C.H. Bamford und C.F.H. Tipper, Eds., Elsevier, Amsterdam, 1969.
- [76] A.K. Ghai, H. Ertl und F.A.L. Dullien, AIChE J., 19, 881 (1973); 20, 1 (1974).
- [77] J.T. Edward, J. Chem. Ed., 47, 261 (1979).
- [78] A. Spornol und K. Wirtz, Naturforsch., 8a, 522 (1953).
- [79] J.H. Gorell und J.T. Dubois, Trans. Farad. Soc., 63, 347 (1967).
- [80] G.A. Russell, in "Free Radicals", J.K. Kochi, Ed., Wiley, New York, 1973.
- [81] D.G. Hendry, T. Mill und L. Piskiewicz, J. Phys. Chem. Ref. Data, 3, 937 (1974).
- [82] R.S. Davidson, Quart. Rev., 21, 249 (1967).
- [83] K.V. Macken und H.W. Sidebottom, Int. J. Chem. Kinetics, 11, 511 (1979). 293 K, Gasphase.
- [84] F.A. Raal und E.W.R. Steacie, J. Chem. Phys., 20, 578 (1952).
- [85] A.F. Trotman-Dickinson und E. Ratajczak, Supplementary Tables of Bimolecular Gas Reactions, UMIST, 1971.
- [86] S. Hauteclouque, J. Photochem., 7, 83 (1977).
- [87] R.F. Bridger und G.A. Russell, J. Am. Chem. Soc., 85, 3754 (1963).
- [88] J.I.G. Cadogan, D.H. Hey und P.G. Hibbert, J. Chem. Soc., 3939 (1965).
- [89] W.A. Pryor, W.H. Davis, Jr., J.P. Stanley, J. Am. Chem. Soc., 95, 4754 (1973).
- [90] L.P. Hammett, J. Am. Chem. Soc., 59, 96 (1937).
- [91] P.R. Wells, Chem. Rev., 63, 171 (1963).
- [92] L.P. Hammett, "Physical Organic Chemistry", Mc Graw Hill Inc., 1970.

- [93] D.H. Mc Daniel und H.C. Brown, J. Org. Chem., 24, 420 (1958).
- [94] H.H. Jaffé, Chem. Rev., 53, 191 (1953).
- [95] R.W. Henderson und W.A. Pryor, J. Am. Chem. Soc., 97, 7437 (1975).
- [96] W.A. Pryor, U. Tonellato, D.L. Fuller und S. Jumonville, J. Org. Chem., 34, 2018 (1969).
- [97] W.A. Pryor, J.T. Echols und K. Smith, J. Am. Chem. Soc. 88, 1189 (1966).
- [98] A.A. Zavitsas und J.A. Pinto, J. Am. Chem. Soc., 94, 7390 (1972).
- [99] W.A. Pryor, T.H. Lin, J.P. Stanley und R.W. Henderson, J. Am. Chem. Soc., 95, 6993 (1973).
- [100] W.H. Davis, Jr., J.H. Gleaton und W.A. Pryor, J. Org. Chem., 42, 7 (1977).
- [101] W.H. Davis und W.A. Pryor, J. Am. Chem. Soc., 99, 6365 (1977).
- [102] W.A. Pryor, R.H. Tang, F.Y. Tang und D.F. Church, J. Am. Chem. Soc., im Druck.
- [103] R.W. Henderson und R.D. Ward, Jr., J. Am. Chem. Soc., 96, 7556 (1974).
- [104] A.A. Zavitsas und G.M. Hanna, J. Org. Chem., 40, 3782 (1975).
- [105] W.A. Pryor und W.H. Davis, J. Am. Chem. Soc., 96, 7557 (1974).
- [106] R.W. Henderson, J. Am. Chem. Soc., 97, 213 (1975).
- [107] T. Shono und I. Nishiguchi, Tetrahedron, 30, 2183 (1974).
- [108] J.L. Spirin, Russ. Chem. Rev., 38, 529 (1969).
- [109] G.A. Russell, in "Free Radicals", J.K. Kochi, Ed., Wiley, New York, 1973.
- [110] W.A. Pryor, W.H. Davis, Jr. und J.H. Gleaton, J. Org. Chem., 40, 2099 (1975).
- [111] D.D. Tanner, P.W. Samal, T.C.-S. Ruo und R. Henriquez, J. Am. Chem. Soc., 101, 1168 (1979).
- [112] H. Langhals und H. Fischer, Chem. Ber., 111, 543 (1978).
- [113] W.A. Pryor, in "Free Radicals", McGraw-Hill, Inc., New York, 1966.
- [114] D.D. Perrin, W.L.F. Armarego und D.R. Perrin, "Purification of Laboratory Chemicals", Pergamon Press, 1966.

- [115] K. Münger, H.R. Dütsch und H. Fischer, in Vorbereitung.
- [116] F. Minisci, P. Zammori, R. Bernardi, M. Cecere, und R. Galli, *Tetrahedron*, 26, 4153 (1970).
- [117] A. Clerici, F. Minisci und O. Porta, *Tetrahedron*, 30, 4201 (1974).
- [118] F. Minisci, *Topics in Current Chemistry*, 62 (1976).
- [119] T.M. Lenhardt, C.E. McDade und K.D. Bayes, *J. Chem. Phys.* 72, 304 (1980).
- [120] R. Paltenghi, E.A. Ogryzlo und K.D. Bayes, 15. Int. Symp. on Free Radicals, Ingonish Beach, Canada, Juni 1981.
- [121] J.A. Barban und B.P. Roberts, *J. Chem. Soc., Perkins Trans. II*, 161 (1981).
- [122] I.B. Afanas'ev, *Int. J. Chem. Kinetics*, 13, 172 (1981).
- [123] I.B. Afanas'ev, *Int. J. Chem. Kinetics*, 7, 857 (1975).
- [124] H. Fischer in "Free Radicals", J.K. Kochi, Ed., Wiley, New York, 1973.

Lebenslauf

Hansrudolf Dütsch

von Winterthur

geboren 11. Dezember 1949, in Zürich

1956 - 62	Primarschule und
1962 - 65	Sekundarschule in Zürich
1965 - 69	Evangelisches Lehrerseminar Zürich Unterstrass
März 1969	Abschluss des Lehrerseminars mit Abgangszeugnis
1969	Beginn des Studiums an der Philosophischen Fakultät II der Universität Zürich, mit Hauptfach Chemie
1969 - 70	einjähriger Unterbruch des Studiums für Militärdienst und Industriepraktikum
Feb. 1976	Diplom in Chemie mit Hauptfach Physikalische Chemie
April 1976	Beginn der Dissertation am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Zürich unter der Leitung von Prof. Dr. H. Fischer
April 1976-	Anstellung als kantonaler Assistent am Physikalisch-
Mai 1981	Chemischen Institut der Universität Zürich
seit Juni 1981	Anstellung bei Messerli AG, Glattbrugg

Während meines Studiums besuchte ich Vorlesungen, Uebungen und Praktika an der Universität Zürich bei

Frau Prof. Meyer, Frau Prof. Solarová, den Herren Professoren und Lehrbeauftragten Angst, Arndt, Bachofen, Batschelet, Benn, Bonderer, Christen, Cowley, Dreiding, Eugster, Fischer, Grauer, Hadorn, Hansen, Hediger, Heinzelmann, Heitler, Herzka, Hess, Hesse, Huber, Ketz, Kündig, Labhart, Laves, Lorenzo, Ludwig, Meier, Meyer, Oswald, von Philipsborn, Reichart, Schmid, Spalinger, Stüssi, Suter, Thueler, Uchtenhagen, Viscontini, van der Waerden, Wagnière, Waldner, Waser, Werner, Wyler

und an der ETH Zürich bei Herrn Prof. Ernst.

